

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Сидоровой Ольги Владимировны «Структурное состояние Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация О. В. Сидоровой посвящена изучению структурного состояния Ca-Si содержащих минералов (псевдоволластонита CaSiO₃, титанита (сфена) CaTiSiO₅, диопсида CaMgSi₂O₆) и титаната стронция SrTiO₃, исходных и механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂. В диссертации ставится задача уточнить характеристики атомной структуры кристаллической составляющей исследованных объектов методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов и построить модели структуры механоактивированных образцов.

Актуальность работы. Силикаты кальция различного состава и структуры, являющиеся отходами горнопромышленного комплекса Северо-запада России, благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам, находят широкое применение как наполнители композиционных материалов в строительной индустрии, в керамической, стекольной, лакокрасочной, электротехнической и других отраслях промышленности. Данные материалы, в основном синтетического происхождения, успешно применяются также и в медицине в качестве биоактивных керамических материалов. При этом синтетические силикаты в отличие от природных более однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, поэтому их практическая значимость часто намного выше. Повышение реакционной активности материалов, имеющее место в результате механоактивации, связывают со следующими процессами: с изменением степени совершенства кристаллитов, с появлением и накоплением дефектов кристаллической решетки, с появлением аморфной фазы на внешних поверхностях кристаллитов, с изменениями длин и углов межатомных связей, приводящим к изменениям в координации атомов и к фазовым переходам, а также с образованием фаз нового состава. Все эти факторы являются предметом исследования данной диссертации. Особый интерес представляют исследования представленных в диссертации материалов в наноразмерном состоянии, а также исследования процессов перехода их в наноразмерное состояние. Разработка эффективных методов контроля, позволяющих в процессе изготовления наноразмерных порошков методом механоактивации регулировать их структуру и, соответственно, физико-химические характеристики, является важной задачей современного материаловедения, физики и химии конденсированного состояния. Тема диссертации актуальна.

Научная новизна работы. К числу наиболее важных результатов диссертации следует отнести впервые установленный факт, что структурное состояние областей ближнего упорядочения механоактивированных Ca-Si содержащих минералов удовлетворительно описывается моделями хаотически разориентированных кластеров, размеры, количество и степень идеальности которых зависят от условий и времени размола. Впервые показано, что

механоактивация исследованных в данной работе Ca-Si содержащих минералов приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов металлов. Впервые определены количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) механоактивированных образцов псевдоволластонита, сфена и диопсида. Впервые установлено, что наиболее быстро до наноразмерного состояния, дающего диффузную дифракционную картину, размалывается псевдоволластонит относящийся к классу кольцевых силикатов, а наиболее медленно – диопсид, относящийся к классу цепочечных силикатов, при этом размол в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты углубляют и конкретизируют имеющиеся в литературе представления о строении материалов, о их переходе в наноразмерное состояние, а также являются основой для дальнейшего исследования и установления механизмов влияния механоактивации в различных условиях на структурное состояние материалов. Проведенные рентгенографические исследования в сочетании с результатами компьютерного моделирования структуры механоактивированных Ca-Si содержащих минералов могут быть полезны для технологических разработок, обеспечивающих создание материалов с заданными свойствами.

Результаты диссертационной работы О. В. Сидоровой уже используются при чтении лекций магистрам направления «Электроника и нанoeлектроника» в рамках курсов «Перспективные материалы Северо-Запада России» и «Аморфные и нанокристаллические материалы».

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечена достаточным экспериментальным материалом, а также применением надежных и информативных методов теоретической обработки результатов экспериментов. Все научные положения, выводы, а также практические рекомендации, сформулированные в диссертации, весомо аргументированы, достаточно строго обоснованы и достоверны. Выводы работы закономерно вытекают из основных научных положений, выносимых на защиту.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования для рентгенографических исследований: автоматизированные установки типа ДРОН, апробированными методиками постановки эксперимента, надежной статистикой проведенных экспериментов, программами обработки экспериментальных данных. Экспериментальные данные, представленные в данной работе, находятся в хорошем согласии с данными других авторов. Для компьютерного моделирования структуры объектов исследования применена методика моделирования теоретических картин рассеяния совокупностью хаотически ориентированных искаженных и неискаженных кластеров и методика моделирования областей ближнего порядка в аморфно-кристаллических материалах методом молекулярной динамики. Результаты компьютерного моделирования находятся в согласии с результатами рентгеноструктурных исследований.

Диссертационная работа О. В. Сидоровой состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, содержащего 119 наименований. Содержание работы изложено на 184 страницах, включающих 171 страницу основного текста, 92 рисунка, 49 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведено краткое содержание диссертации, список публикаций и сведения об апробации работы, а также личный вклад автора.

Глава 1 посвящена обзору российских и зарубежных литературных данных, имеющихся по данной тематике в настоящее время. Глава включает в себя три раздела. В первом разделе анализируются структурные особенности минералов класса силикатов, к которым относятся объекты исследования, и титаната стронция. Второй раздел представляет собой обзор имеющихся в литературе результатов исследований влияния механоактивации на структуру силикатов и сложных оксидов. В третьем разделе изложены литературные данные по компьютерному моделированию структуры силикатных стекол и расплавов.

Глава 2 посвящена методике приготовления образцов для исследований и технике экспериментальных исследований. В ней охарактеризованы исследуемые материалы, а также методики рентгеноструктурных исследований и компьютерного моделирования.

В главе 3 изложены результаты рентгенографических исследований и компьютерного моделирования структурного состояния порошкового псевдоволластонита, механоактивированного на воздухе и атмосфере CO_2 . Приведены результаты уточнения характеристик исходного кристаллического образца методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов. Установлено, что исходный порошковый псевдоволластонит кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии C_1 . Показано, что механоактивация в атмосфере CO_2 замедляет аморфизацию псевдоволластонита. Рассчитаны радиусы координационных сфер и координационные числа механоактивированных образцов псевдоволластонита методом Финбака-Уоррена. Определено, что в процессе механоактивации происходит уменьшение числа кислородных соседей у атомов кальция. Как следствие, расстояния Ca-O, Ca-Ca и O-O в механоактивированных образцах занижены по сравнению с соответствующими средними значениями для кристалла. Установлено, что различие в характеристиках ближнего порядка для образцов псевдоволластонита, механоактивированных в атмосфере CO_2 и в воздухе, в основном наблюдается на сфере Ca-O(2). Представлены результаты построения моделей структуры аморфной фазы псевдоволластонита. Выявлено, что порядок в расположении атомов в механоактивированном псевдоволластоните нарушается уже в пределах области, соответствующей одной элементарной ячейке. Определено, что модель структурного состояния механоактивированного псевдоволластонита, представляет собой механическую смесь, состоящую из CaCO_3 , SiO_2 и разупорядоченного в процессе молекулярно-динамического эксперимента кластера псевдоволластонита.

В главе 4 представлены результаты исследования исходного и механоактивированного сфена. Установлено, что структура исходного порошка соответствует моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/a$. В результате анализа рассчитанных из эксперимента характеристик ближнего порядка выявлено, что уменьшение числа кислородных соседей атома титана

выражено наиболее ярко в образцах, механоактивированных в атмосфере углекислого газа CO_2 . Рассчитаны характеристики структуры кристаллической составляющей механоактивированных образцов сфена методом Ритвельда. Установлено, что сфен размалывается гораздо медленнее, чем псевдоволластонит. При этом кристаллическая составляющая сфена не изменяет своих структурных характеристик в результате механоактивации. Рассчитаны и проанализированы характеристики ближнего порядка (радиусы координационных сфер и координационные числа) механоактивированных образцов сфена. Механоактивация в мельнице с центробежным фактором 95 g приводит к уменьшению числа кислородных соседей около атомов титана и кальция. Однако с увеличением времени механоактивации число соседей вокруг атома кальция увеличивается, а вокруг атома титана уменьшается. Построены модели атомной структуры механоактивированных образцов. Установлено, что структура сфена, механоактивированного в течение 30 минут в мельнице с центробежным фактором 40 g удовлетворительно описывается моделью хаотически разориентированных кластеров, построенных путем трансляции вдоль кристаллографических осей X, Y, Z и разупорядоченных в результате молекулярно-динамического эксперимента. Увеличение времени размола приводит к уменьшению размеров кластеров. Показано, что при размолу сфена в мельнице с центробежным фактором 40 g в образцах возникает корреляция в расположении областей упорядочения.

В главе 5 обсуждаются результаты исследований влияния механоактивации на структуру диопсида. Приведены результаты уточнения структурных характеристик кристаллического диопсида. Установлено, что для достижения рентгеноаморфного состояния диопсида требуется 65 часов. Механоактивация в атмосфере углекислого газа протекает медленнее, чем в воздухе, как и в исследованных выше силикатах. Рассчитаны значения радиусов координационных сфер и координационных чисел механоактивированных образцов диопсида. Механоактивация диопсида приводит к уменьшению числа кислородных соседей у атомов Ca при размолу в воздухе. Определено, что число кислородных соседей атомов магния уменьшается только при размолу в течение 65 часов, однако наиболее интенсивно этот процесс протекает при размолу в воздухе.

В главе 6 приводятся результаты уточнения структурных характеристик образцов титаната стронция до и после механоактивации методом Ритвельда. Показано, что исследуемый образец является кубическим SrTiO_3 . Уточнено значение периода элементарной ячейки. При анализе уширения пиков фазы SrTiO_3 показано, что при механической обработке на воздухе кристаллиты деформируются медленнее, а уменьшение их размеров происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа. Установлено, что образцы SrTiO_3 , механоактивированные в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, являются трёхфазными. Они состоят из кубической SrTiO_3 , ромбической SrCO_3 и тетрагональной TiO_2 фаз. Содержание аморфной компоненты проявляется на рентгенограммах механоактивированных образцов только в виде возрастания фона.

Выводы диссертационной работы логичны, убедительно обоснованы, изложены грамотно, соответствуют поставленным задачам и достаточно полно отражают результаты исследований, проведенных автором работы.

Автореферат и опубликованные по теме диссертации научные статьи и тезисы докладов полностью соответствуют материалу диссертации. Автореферат

хорошо раскрывает логику постановки задач диссертации и пути решения этих задач. Результаты исследований подробно опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, и достаточно полно обсуждены на представительных международных конференциях.

Замечания

1. Распределение экспериментального материала по главам происходит по количеству объектов исследования. В результате в диссертации 6 глав, из них глава 5 изложена на 15 страницах, глава 6 – на 8 страницах. На мой взгляд, это выглядит не очень удачно. Можно было бы представить экспериментальный материал в двух главах. Например, в главе 3 можно было бы изложить результаты исследований всех объектов методом рентгеноструктурного анализа до и после механоактивации с общим выводом в конце главы, а главу 4 посвятить построению моделей структуры механоактивированных объектов исследования. Количество выводов в заключении работы (9 пунктов) при этом можно было бы сократить.

2. Во введении раздел «Актуальность работы» практически полностью посвящен преимуществам механоактивации. Все-таки в диссертационной работе исследуется структура соединений методами рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования. В актуальности работы нужно было это отразить, а также отразить преимущества задействованных методов и подходов по сравнению с другими для решения диссертационных задач. Во введении не обоснован выбор объектов исследования.

3. Цель работы сформулирована неудачно. Здесь упор сделан на исследования, но исследования – это процесс, целью работы должен быть какой-то конкретный результат. Лучше бы звучало: «Установление структуры исходных и механоактивированных в среде воздуха и углекислого газа псевдоволластонита CaSiO_3 , титанита (сфена) CaTiSiO_5 , диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и титаната стронция SrTiO_3 с помощью рентгенографических исследований и компьютерного моделирования». Это же замечание относится к формулировкам 1 и 4 задач раздела «Цель работы», а также к разделу «Научно-практическая значимость работы».

4. В литературном обзоре и в экспериментальных главах обсуждается происходящее при механоактивации поглощение углекислого газа объектами исследования. Однако только для псевдоволластонита (глава 3) и титаната стронция (глава 6) в механоактивированных образцах показано, что при воздействии CO_2 происходит появление фаз CaCO_3 и SrCO_3 , соответственно. Что происходит с другими объектами исследования (сфеном и диопсидом) при поглощении ими CO_2 ? Ни при анализе экспериментальных данных, ни при моделировании это не отражено.

5. Из текста диссертации непонятно, приобрели ли исследованные объекты в результате механоактивации какие-либо практически значимые свойства и какими изменениями в структуре эти свойства обусловлены.

6. Есть небрежность в рисунках. Надписи на рисунках слишком мелкие, некоторые кривые не подписаны, что затрудняет понимание представленного на рисунках материала (например: рис. 1.9, 1.10, 1.11, 1.12 и др.).

Сделанные замечания не снижают хорошую оценку диссертационной работы как высококвалифицированного научного исследования.

Диссертация Сидоровой Ольги Владимировны «Структурное состояние Са-Si содержащих минералов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂» является оригинальным и завершенным исследованием, в котором на основании выполненных автором экспериментов получены новые данные, сформулированы и обоснованы научные положения и выводы, совокупность которых можно расценивать как решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение как для физики конденсированного состояния, так и для разработки технологии получения новых наноразмерных материалов с более эффективными характеристиками.

Диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Минобрнауки РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, О. В. Сидорова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

И.о. старшего научного сотрудника
лаборатории материалов электронной техники
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии и технологии
редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра
Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
к. ф.-м. н.


Н. А. Теплякова

Почтовый адрес: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а.
E-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru
телефон: 8(81555)79118



Подпись Тепляковой Н. А. заверяю:
Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.


Т. Н. Васильева