

УТВЕРЖДАЮ

проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
(МГУ им. М.В. Ломоносова),
д.ф.-м.н., профессор


А.А. Федоткин
« 20 октября 2018 г. »


ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

НА ДИССЕРТАЦИЮ СИДОРОВОЙ ОЛЬГИ ВЛАДИМИРОВНЫ
«СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Ca-Si СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ,
МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НА ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ CO₂»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В настоящее время материалы, подвергнутые сверхтонкому механическому измельчению, находят широкое использование в различных отраслях промышленности, строительстве и медицины. Уникальность метода механоактивации (МА) заключается в том, что с его помощью, подбирая необходимые режимы и среду размола, можно достигнуть как предельную степень измельчения кристаллитов, так и существенно изменить их характеристики.

В качестве наполнителей композиционных материалов в различных отраслях промышленности в настоящее время находят широкое использование силикаты кальция, а титанат стронция широко используется как компонент при изготовлении сегнетоэлектрической керамики и как нелинейный диэлектрический материал. Практическое применение таких материалов существенно зависит от их структурного и фазового состава, размера частиц, дефектов, и т.д., что в конечном итоге зависит от способа и условий их получения. В связи с вышесказанным ясно, что разработка эффективных методов контроля, позволяющих в процессе изготовления наноразмерных порошков методом механоактивации регулировать их структуру и соответственно физическо-химические характеристики, является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Именно решению этих

вопросов и посвящена диссертационная работа О.В. Сидоровой, в которой проведено исследование силикатов кальция (псевдоволластонита CaSiO_3 , титанита (сфена) CaTiSiO_5 , диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и титаната стронция SrTiO_3 в зависимости от времени МА в среде воздуха и углекислого газа с использованием методов рентгендифракционного анализа и компьютерного моделирования их структурного состояния.

Таким образом, можно заключить, что область диссертационного исследования, представленного к защите Сидоровой О.В., обладает несомненной актуальностью, а тематика ее работы соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, описания методов и режимов проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных и используемого метода моделирования структуры, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, который насчитывает 119 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах, содержит 92 рисунка и 49 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы О.В. Сидоровой представлены данные о структурных характеристиках минералов класса силикатов, к которым относятся объекты исследования, и титаната стронция. Подробно представлен обзор по результатам исследования влияния МА на структуру силикатов и сложных оксидов, а также представлен анализ современного состояния в области компьютерного моделирования структуры силикатных стекол и расплавов.

Во второй главе приведено описание методики приготовления образцов, проведения рентгендифракционных исследований и обработки получаемых данных, описан метод Ритвельда, который позволял провести уточнение характеристик кристаллической структуры исследуемых образцов. Подробно и четко описана методика проведения расчетов основных характеристик аморфных материалов. Также подробно описана методика моделирования теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей с помощью модели хаотически ориентированных искаженных и неискаженных кластеров, а также методика моделирования областей ближнего порядка в аморфно-кристаллических материалах с использованием метода молекулярной динамики.

Третья глава диссертационной работы Сидоровой О.В. посвящена результатам рентгенографических исследований структурного состояния исходного образца псевдоволластонита, а также установлению изменений в его структурно-фазовом состоянии

после процесса МА на воздухе и атмосфере углекислого газа в зависимости от времени размола образцов.

Было обнаружено, что образцы псевдоволластонита наиболее быстро размалываются до наноразмерного состояния. Данный процесс более активно проходил при размоле на воздухе, тогда как содержание рентгенографически обнаруженной дополнительной фазы со структурой ватерита (CaCO_3) увеличивалось, если МА псевдоволластонита проходила в атмосфере углекислого газа.

Проведенные расчеты с использованием метода Финбака-Уоррена механоактивированных образцов псевдоволластонита позволили диссертанту установить различия в характеристиках ближнего порядка в зависимости от атмосферы проведения механоактивации. Дальнейшее построение моделей структуры аморфной фазы псевдоволластонита с помощью теоретического расчета картины рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов, состоящих из различного числа элементарных ячеек псевдоволластонита, позволили автору выявить нарушение порядка в расположении атомов в механоактивированном псевдоволластоните в пределах области, соответствующей одной элементарной ячейки. Дополнительное применение методов молекулярной динамики с использованием двух типов парных потенциалов взаимодействия позволило диссертанту установить, что модель структурного состояния размолотого псевдоволластонита хорошо описывается механической смесью фаз, состоящей из CaCO_3 , SiO_2 (по одной элементарной ячейке каждого) и разупорядоченного кластера из четырех элементарных ячеек псевдоволластонита.

Четвертая глава посвящена результатам исследования исходного образца сфена и образцов сфена, механоактивированных в различных мельницах (с центробежным фактором 40 и 95 g), при проведении размола в различных средах и при различных временах.

Было установлено, что структура сфена существенно зависит как от величины центробежного фактора, так и от времени механоактивации.

Были проведены расчеты характеристик ближнего порядка (радиусы координационных сфер и координационные числа) механоактивированных образцов сфена, которые позволили заключить, что в образцах, механоактивация которых проходила в атмосфере углекислого газа, происходит существенное уменьшение числа кислородных соседей атома титана.

Моделирование атомной структуры образцов сфена совокупностью разориентированных кластеров атомов, состоящих из различного числа элементарных ячеек, и проведение молекулярно-динамического эксперимента дало возможным диссертанту установить, что при МА в течение 30 минут в мельнице с 40g экспериментальные рентгенодифракционные кривые можно с хорошей степенью достоверности описать моделью хаотически разориентированных кластеров одного большого размера (3а; 3б; 7с). Увеличение

центробежного фактора (до 95 g) и времени размолла (до 13.5 часов) приводило к образованию структуры, которую можно было описать механической смесью нано кластеров двух размеров (1a; 1b; 1c и 3a; 2b; 2c).

В пятой главе обсуждаются результаты исследований влияния МА на структуру цепочечного силиката - диопсида.

Методом полнопрофильного анализа было показано, что исходный порошок диопсида описывается в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии C2/c и МА не приводит к изменению симметрии кристаллической составляющей.

Диссертантом показано, что для достижения рентгеноаморфного состояния диопсида требуется 65 часов при размолле на воздухе, тогда как МА в атмосфере углекислого газа протекает медленнее.

Из полученных в результате обратного Фурье-преобразования кривых распределения s-взвешенных интерференционных функций рассеяния диссертантом проведен расчет кривых распределения парных функций, который позволил установить, что МА диопсида в течение 36 и 65 часов приводит к изменению координационных чисел в размолотых образцах по сравнению с соответствующими данными для кристаллического образца. При этом было установлено, что МА при размолле на воздухе приводила к уменьшению числа кислородных соседей у атомов Са, тогда как число кислородных соседей у атомов магния уменьшалось только при размолле в той же атмосфере, но для этого требовалось существенно увеличить время проведения МА.

Шестая глава посвящена уточнению структурных характеристик образцов титаната стронция (SrTiO_3) до и после МА.

Рентгенографически было установлено, что при МА образцов титаната стронция наблюдалось уменьшение интенсивности дифракционных отражений и увеличение их ширины, т.е. происходило существенное изменение их дефектной структуры. Наиболее отчетливо это проявлялось при МА в атмосфере CO_2 . Кроме того оказалось, что МА приводит к многофазному распаду однофазного образца SrTiO_3 . Так МА в течение 20 минут приводила к образованию трёх фаз, которые были идентифицированы как: кубическая SrTiO_3 , ромбическая SrCO_3 и тетрагональная TiO_2 фазы.

Был проведен анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 после МА с использованием метода аппроксимации и определен размер областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений с использованием метода Коши. Оказалось, что МА титаната стронция на воздухе приводит к уменьшению размеров кристаллитов фазы SrTiO_3 быстрее, чем в атмосфере углекислого газа, при этом более крупные кристаллиты характеризуются более высокими значениями микроискажений.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

Новизна диссертационной работы Сидоровой О.В. определяется применением прецизионных дифракционных методов рентгеновского анализа и методов компьютерного моделирования для исследования влияния различных режимов и сред МА на изменение структурно-фазовых характеристик Ca-Si содержащих минералов.

В диссертационной работе Сидоровой О.В. впервые были определены количественные характеристики ближнего порядка образцов псевдоволластонита, сфена и диопсида после различных режимов МА. Также впервые было установлено, 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 среды размола и времени проведения МА образцов.

Обоснованность и достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью эксперимента с результатами других авторов. Диссертационная работа Сидоровой О.В. выполнена с использованием современных методов получения и обработки данных рентгендифракционного эксперимента и методов построения моделей строения областей ближнего упорядочения после МА с использованием метода Дебая и метода молекулярной динамики.

Научно-практическая значимость диссертационной работы Сидоровой О.В. определяется тем, что полученные данные могут иметь определяющее значение для дальнейшего исследования и выяснения механизма влияния различных режимов механоактивации на структурное состояние материалов, а также могут быть полезны для технологических разработок, обеспечивающих создание материалов с заданными свойствами.

Полученные результаты и выводы, несомненно, будут востребованы в академических институтах (Институт геологии Карельского научного центра РАН, ИОНХ РАН, Институт катализа СО РАН, Институт кристаллографии РАН) и в высших учебных заведениях (физический и химический факультеты МГУ, МИТХТ, МХТУ, университетах Казани, Санкт-Петербурга, Томска и Новосибирска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Выбор в качестве материала исследования титаната стронция не обоснован, поскольку он не относится к группе Ca-Si содержащих минералов.
2. Для проведения молекулярно динамических расчетов при моделировании областей ближнего порядка в аморфно кристаллических материалах в диссертационной работе был использован потенциал Борна-Майера-Хиггинса. Данный подход является необоснованным

без проведения серии тестовых расчетов с целью дополнительной подгонки параметров потенциала под свойства аморфных структур. Кроме того, при расчетах используется неполная форма потенциала Леннарда-Джонса без каких-либо обоснований.

3. Обнаруженный факт уменьшения числа кислородных соседей у атомов металлов при механоактивации Ca - Si содержащих минералов, к сожалению, недостаточно обсужден в работе.

4. Диссертантом исследованы образцы, подвергнутые размолу в различных мельницах, использование которых может приводить к существенному разогреву материалов. Автору стоило бы провести оценку средней температуры, возникающей в процессе механоактивации, при трактовке полученных экспериментальных результатов.

5. В диссертационной работе экспериментально установлен любопытный факт замедления процесса аморфизации при проведении механоактивации в среде углекислого газа. К сожалению, диссертантом не высказано достаточного объяснения этого явления.

6. При уточнении структурных характеристик исходных материалов методом Ритвельда были получены значения изотропных тепловых параметров, которые существенно отличались от литературных данных. Однако причина полученных расхождений не обсуждена в работе.

Однако сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, выполненной Сидоровой О.В. с применением современных рентгенодифракционных методов исследования и обработки экспериментальных данных для кристаллических, кристаллоаморфных и аморфных материалов и методов моделирования структуры, которыми автор прекрасно владеет.

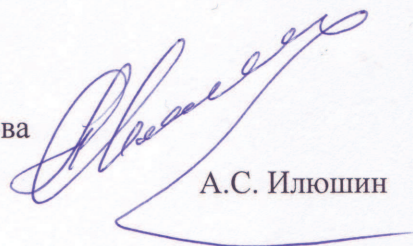
Диссертация убедительно демонстрирует высокую профессиональную квалификацию соискателя. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 8-ми научных конференциях различного уровня, опубликованы в 2-х статьях из перечня ВАК. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Можно резюмировать, что диссертационная работа «СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Ca-Si СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ, МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НА ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ CO₂» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, СИДОРОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад О.В. Сидоровой по диссертационной работе был заслушан и обсужден на научном семинаре кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова «13» октября 2015 г., протокол № 2, и получил одобрение.

Отзыв составили:

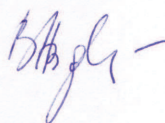
Зав. кафедрой физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор



А.С. Илюшин

Доцент кафедры физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физ.-мат. наук

В.М. Авдюхина



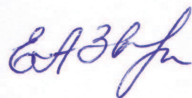
Отзыв ведущей организации по диссертации Сидоровой О.В. «СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ Ca-Si СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ, МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НА ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ CO₂» рассмотрен и одобрен на заседании Ученого совета отделения физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от «19» октября 2015 г., протокол № 4.

Заведующий отделением физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор



А.Н. Васильев

Ученый секретарь совета ОФТТ
кандидат физ.-мат. наук



Е.А. Зверева