

ДОРАНДАИ ОРДЕНИ ДҶУСТИИ ХАЛҚО
АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ
ТОҶИКИСТОН

МУАССИСАИ ДАВЛАТИИ ИЛМИИ
«МАРКАЗИ ТАҲҚИҚОТИ
ТЕХНОЛОГИЯҲОИ ИННОВАТСИОНӢ»



ОРДЕНА ДРУЖБА НАРОДОВ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ТАДЖИКИСТАНА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ
ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

734063 ш. Душанбе, кӯчаи Айни, 299/3, тел.(92372) 25-80-91. E-mail: innovation.an.tj@mail.ru

№ 31004/23-21
« 10 » 02 2021с.

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ГНУ «Центр исследования
инновационных технологий» при

И.А. Мирзозода, н., доцент



Эшов Б.Б.

02 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Мирзозода Абдусалом Назарали «Исследование микронеоднородности двойных –металлических и полупроводниковых расплавов с расслоением в жидком состоянии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Актуальность темы диссертации А.Н.Мирзозода заключается в том, что двухкомпонентные металлические системы, которые характеризуются наличием на диаграммах состояния области расслаивания на две жидкие фазы в последнее время все чаще привлекают внимание исследователей. Это обусловлено растущей потребностью в использовании данных сплавов в различных областях науки и техники. Основной проблемой при производстве монотектических сплавов является получение однородной по сечению структуры с высокой дисперсностью выделений, формирование которых в существенной степени определяется кинетикой и характером расслоения (два слоя, разделенных границей раздела или эмульсия). Однако, анализ имеющейся литературы показывает, что систематические исследования этих вопросов не проводились.

Несмотря на развитие дифракционных методов исследования структуры жидких сплавов, основную информацию об их строении исследователи и сегодня извлекают из результатов измерения температурных и концентрационных зависимостей свойств. В ходе таких измерений обнаружены косвенные признаки микронеоднородности расплавов монотектического типа за пределами области их макроскопического расслоения. Однако, природа этих

микронеоднородностей и, в частности, существование межфазных границ между ними и окружающей средой является дискуссионным вопросом. Поэтому, в работах разных авторов часто смешиваются понятия микронеоднородности и макрогетерогенности расплавов. Под микрогетерогенностью можно понимать наличие в жидком растворе дисперсных частиц, отличающихся по составу от окружающей среды и отделенных от нее четкой межфазной границей.

Скорость ультразвука относят к числу свойств, наиболее чувствительных к атомному строению расплава. Зная скорость ультразвука v_s , можно рассчитать его адиабатическую сжимаемость—важнейшую характеристику прочности межатомных связей.

Поглощение ультразвука в исследуемой среде напрямую связано с наличием в ней неоднородностей, и максимумы поглощения обычно наблюдаются при приближении их масштаба к длине ультразвуковой волны или ее гармоник. Акустические измерения широко используются в физике молекулярных жидкостей. Применительно к металлическим, таких измерений проведено значительно меньше из-за сложности реализации методов измерения акустических характеристик при высоких температурах.

Вышесказанное позволяет сделать вывод об актуальности проведения экспериментов по исследованию микронеоднородных состояний в расплавах металлических систем с монотектикой выше кривой расшлаивания акустическим методом. Кроме того, есть потребность в получении справочных данных о температурных и концентрационных зависимостях скорости ультразвука в таких системах.

Степень обоснованности научных положений диссертации А.Н.Мирзозода подтверждается репрезентативным отбором и систематизацией важнейших работ в области физической химии отечественных и зарубежных авторов, формулировкой этапов экспериментов, научных направлений.

Представленное на соискание ученой кандидата наук исследование поднимает важные научные проблемы, имеющие безусловное научно-практическое значение, и отличается новизной подхода. Представленная работа основана на обширной источниковой базе и прошла апробацию на различных научных республиканских и международных конференциях.

Во введении диссертации Мирзозода А.Н. обоснована актуальность выполненных исследований, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимое на защиту и краткое содержание диссертации.

Первая глава «Постановка задач и выбор объектов исследования» посвящена краткому обзору методов физико-химического анализа для изучения строения металлических и полупроводниковых жидких систем. В данной главе на основе анализа работ, посвященных изучению строения жидких металлов и полупроводников, общепризнанным можно считать представление об их микронеоднородности, по крайней мере,

вблизи температуры плавления. Рассмотрены и проанализированы недостатки этих методов. Указана противоречивость некоторых результатов и проанализированы ее причины.

Во второй главе «Методика исследования акустических свойств расплавов металлов и полупроводников» рассмотрены методические основы проведения исследований по определению акустических свойств исследуемых расплавов металлов и полупроводников в жидком состоянии. Анализируются экспериментальные методы и методики высокотемпературных акустических исследований, выявляются основные проблемы в технике высокотемпературного акустического анализа на расплаве металлов и полупроводников. Далее, рассматривается блок-схема и тепловая часть установки, и оценки экспериментальных погрешностей.

Данная установка является модификацией импульсно – фазового метода измерения скорости распространения ультразвука. Метод позволяет работать на проходящей волне и изменять акустическую базу.

Основной проблемой при исследовании акустических свойств жидких металлов и полупроводников является создание хорошего акустического контакта и высокотемпературного нагревателя. В качестве акустического контакта между нижним, верхним и расплавом был использован B_2O_3 (борный ангидрид). Тепловыделяющий элемент состоит из двух графитовых труб, соединенных между собой в верхней части. Такая конструкция позволяет пропускать электроток через нагреватель в двух противоположных направлениях. Этим исключалась возможность создания магнитного поля, обусловленного током нагревателя, что имеет существенное значение при постановке исследований акустических свойств в высокотемпературных расплавах металлов и полупроводников.

В третьей главе диссертации «Исследование акустических свойств расплавов двойных жидких систем» проведены экспериментальные результаты, полученные автором при исследовании температурной зависимости скорости распространения ультразвука в расплавах Sb, Cd, Zn и двойных системах Cd-Sb и Zn-Sb в жидком состоянии.

Экспериментальные результаты показывают, что расплав сурьмы является микронеоднородным, содержащим кластеры различного строения и плотности. В этих кластерах после плавления сохраняются элементы сходства структуры ближнего порядка со структурой твердой сурьмы.

Согласно модели Холла, структуру сурьмы рассматривают как смесь двух структур с различными значениями координационных чисел. Это соответствует выводам кристаллохимической теории наследственности, согласно которой, по мнению автора, указанные структуры, состоят из двух форм кластеров. Они представляют собой неоднородности меньшей и большей плотностей, строение которых состоит из тетраэдрических и икосаэдрических конфигураций с координационными числами четыре и двенадцать, соответственно. Эксперименты показали, что при

повышении температуры доля кластеров с меньшей плотностью увеличивается, и это приводит к увеличению скорости распространения ультразвука.

Однако, диссертантом были замечены отклонения от линейного спада скорости ультразвука в сторону более быстрого уменьшения от 923 и 973 К (для Cd и Zn, соответственно). Данный факт автор связывает с тем, что цинк и кадмий в твердом состоянии обладают дальним порядком с плотноупакованной гексагональной структурой и координационным числом 12. Ближний порядок в твердом состоянии у них отсутствует. При их плавлении координационное число уменьшается до 6. Это связано с приобретением в жидком состоянии ближнего порядка с октаэдрической координацией. Такой расклад вытекает из превращения при плавлении металлических цинка и кадмия в двухзарядные катионы, являющиеся устойчивыми структурными единицами, трактуемыми как химикоструктурированные единицы наследственности, которые определяют физико-химические свойства расплава.

Далее в этой главе приведены исследования температурной зависимости скорости распространения ультразвука (v_s) в расплавах системы Zn – Sb и Cd – Sb.

С другой стороны, в системе Zn – Sb обнаружены соединения $ZnSb$, Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 , которые по мнению одних авторов, образуются по перитектическим реакциям, а других – непосредственно из расплава. Больше расхождений по результатам можно встретить касательно соединения Zn_3Sb_2 .

Диаграмма состояния Cd – Sb построена методами термического микроструктурного и рентгенофазового анализов. В ней обнаружено только одно соединение состава CdSb. В равновесных условиях существование соединения Cd_3Sb_2 не подтверждено.

В сплавах системы Zn – Sb можно отметить характерное увеличение ультразвука с температурой для большинства сплавов. Знак температурного коэффициента скорости распространения ультразвука меняется с отрицательного для сплавов близких по составу к чистому цинку на положительный.

На кривых зависимостей скорости ультразвука от состава для системы Zn–Sb имеются точки перегиба, соответствующие интерметаллическому соединению Zn_3Sb_2 . Образующиеся по перитектической реакции два интерметаллических соединения $ZnSb$ и Zn_4Sb_3 на изотермах скорости распространения ультразвука не проявляются. Таким образом, обнаруживается устойчивость в жидком состоянии только интерметаллического соединения Zn_3Sb_2 .

По экспериментальным данным была построена зависимость $\frac{dv_s}{dT}$ для системы Zn–Sb при 920К, из которого обнаруживаются отчетливые минимумы, отвечающие составу интерметаллического соединения Zn_3Sb_2 . Эти минимумы находятся в области наибольшего сжатия и

размываются при повышении температуры. На основе полученных данных с использованием результатов исследования плотности ρ были рассчитаны температурные зависимости адиабатической сжимаемости β_s . Результаты расчетов показывают, что кривые температурной зависимости (β_s) и соответственно (v_s) антибатны.

Акустические свойства расплавов системы Cd–Sb близки к свойствам жидкой системы Zn–Sb. Для температурной зависимости скорости ультразвука в расплавах Cd–Sb характерно увеличение скорости ультразвука с ростом температуры в широком интервале составов. По мере приближения к кадмию положительный температурный коэффициент скорости распространения ультразвука уменьшается и при содержании сурьмы около 20 ат. % меняет знак с положительного на отрицательный.

В четвертой главе диссертации «Исследование микронеоднородности двойных металлических и полупроводниковых систем с расслаиванием в жидком состоянии» приводятся экспериментальные результаты, полученные диссертантом при исследовании температурных и концентрационных зависимостей скорости распространения ультразвука в расслаивающихся расплавах двойных систем Sb–Se, Cu–Te и Ag–Te, причем для этих систем область микронеоднородности на диаграммах фазовых равновесий показаны впервые. Далее показывается эффективность методики в изучении расслаивающихся металлических и полупроводниковых жидкостей и самого процесса расслаивания.

Имеются некоторые замечания.

- в научной новизне некорректно использовано слова "расширения", что означает непонятно.

- в рис.16 диссертации согласно подрисуночной подписи указано 7 составов системы Cu–Te, а в рисунке нарисовано 5 составов.

- в тексте диссертации и автореферата имеется небольшое количество грамматических ошибок.

Содержание диссертационной работы «Исследование микронеоднородности двойных –металлических и полупроводниковых расплавов с расслоением в жидком состоянии» соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия:

- экспериментальное определения термодинамических свойств веществ (П.3.1), расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов (П.4.1, 4.3, 4.4).

- изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур (П.3.2, 4.1, 4.3, 4.4).

Несмотря на имеющиеся в диссертации недостатки, следует отметить, что полученные результаты А.Н. Мирзозода вносят

существенный вклад в изучении диаграммы состояния двойных систем с расслоением в жидком состоянии. Используемые методики, оборудования и публикация в рецензируемых научных журналах свидетельствуют о том, что полученные данные, несомненно, являются новыми.

Следует отметить, что:

-построенные диаграмм состояния и установленные термодинамические параметры, способствуют научно-обоснованной разработке технологии по получению и применению изученных сплавов в современных областях науки и техники;

-построенная граница зоны расслаивания и области микронеоднородности исследованных систем могут быть использованы в качестве справочных данных;

-изучения критических явлений в двойных жидких системах для создания банка акустических, упругих и теплофизических данных, которые необходимы в различных областях науки и техники.

В целом, диссертационная работа «Исследование микронеоднородности двойных–металлических и полупроводниковых расплавов с расслоением в жидком состоянии», отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор Мирзозода Абдусалом Назарали заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании научно-технического совета ГНУ Центр исследования инновационных технологий при НАНТ протокол № 2 от 10.02.2021г.

Зам. директора по науке и образованию
кандидат химических наук, доцент
(02.00.04 – физическая химия)
Почтовый адрес: город Душанбе, улица Айни 299/3
Тел.: + 992 935598798
E – mail: muattar1975@mail.ru

Норова М.Т.

Зав лабораторией материаловедения
кандидат химических наук
(02.00.04 – физическая химия)
Почтовый адрес: город Душанбе, улица Айни 299/3
Тел.: + 992 501600332
E – mail: mulloeva.1984@mail.ru

Муллоева Н.М.

Подлинность подписей зам. директора по науке и образованию к.х.н., доцента Норовой М.Т. и зав лабораторией материаловедения к.х.н. Муллоевой Н.М. заверяю:

Ученый секретарь научно-технического совета ГНУ
Центр исследования инновационных технологий при НАНТ
Почтовый адрес: 734063, г. Душанбе, улица Айни 299/3
Тел.: + (+992) 2 25 80 91
E – mail: Innovation.an.tj@mail.ru



Рахимов Ф.А.