

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Оляниной Натальи Владимировны
**«Особенности температурной и концентрационной зависимостей вязкости расплавов
бинарных систем кобальта с кремнием и бором»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния» в диссертационном совете
24.1.216.01 на базе УдмФИЦ УрО РАН

Актуальность. Бинарные системы Co-B и Co-Si являются типичными представителями систем металл-металлоид, которые являются базовыми при разработке перспективных нанокристаллических и аморфных материалов, в том числе и объемно-аморфных. Технологии получения большинства металлических материалов, в том числе в аморфном состоянии, связаны с прохождением через жидкую фазу и при их разработке необходима информация об особенностях структуры и физико-химических свойств расплавов. Данные по вязкости, в частности, необходимы для развития теории и методов моделирования процессов стеклования. Кроме этого вязкость, как структурно-чувствительное свойство, часто используются при изучении особенностей структурного состояния расплавов и межчастичного взаимодействия в них. Эти исследования заключаются в анализе температурных, концентрационных и временных зависимостей вязкости. В частности, при исследовании полиTERM вязкости часто фиксируется аномальное поведение свойства, которое связывается со структурными особенностями расплава. Между тем из-за противоречивости экспериментальных данных, получаемых разными авторами, вопрос о природе этих особенностей остается актуальным и требует дальнейших исследований.

Сплавы, обладающие высокой аморфизирующей способностью, как правило, являются многокомпонентными, и экспериментальные исследования их вязкости с варьированием состава весьма затруднительно. В этом случае для её определения возможно применение моделей (уравнений), описывающих концентрационные зависимости вязкости на основе более доступных данных. В настоящее время существуют уравнения, позволяющие прогнозировать концентрационное поведение вязкости металлических расплавов бинарных и многокомпонентных систем, основанные на взаимосвязи между вязкостью и термодинамическими свойствами. Для проверки адекватности моделей и применяемых при расчете уравнений на их основе необходима их апробация на модельных системах. Такая работа проведена на системах типа металл-металл, а на системах металл-металлоид ранее не проводилась.

В связи с выше изложенным, диссертационная работа Оляниной Н.В., посвященная исследованию особенностей поведения вязкости жидких сплавов Co-B и Co-Si при изменении температуры и состава, а также анализу и апробации термодинамических уравнений, применяемых для описания концентрационных зависимостей вязкости жидких систем, является актуальной. Вполне обоснованным представляется и выбор объектов исследования, модельных систем Co-B и Co-Si, которые в жидком состоянии мало изучены.

Содержание диссертации. Диссертация изложена на 160 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов по каждой главе, заключения и списка литературы. Работа содержит 10 таблиц и 37 рисунков, включает 245 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы, посвященный анализу наиболее часто используемых моделей описания строения металлических расплавов, возможных аномалий температурных зависимостей вязкости металлических расплавов и их природы, наиболее часто применяемых уравнений для расчета концентрационной зависимости вязкости металлических расплавов, которые основаны на термодинамических данных жидких систем, а так же существующих экспериментальных данных по структуре и свойствам жидкого кобальта и его расплавов с кремнием и бором. Анализ природы аномального поведения температурных зависимостей вязкости проведен как с позиции структурных изменений в расплаве, так и методических особенностей эксперимента. Показана малочисленность и противоречивость существующих данных по свойствам, в том числе и вязкости, жидкого кобальта и расплавов систем Co-B и Co-Si.

Во второй главе приведены используемые методики исследований, статистико-вероятностный анализ результатов исследований, получение и аттестация образцов. Подробно рассмотрен метод измерения вязкости методом крутильных колебаний. Приведены реализованные в диссертационной работе варианты проведения вискозиметрического эксперимента и способы расчета вязкости в них.

В третьей главе проведены исследования температурной зависимости вязкости жидкого чистого кобальта с варьированием условий эксперимента, в частности, изменением граничных условий на верхней границе расплава (свободная верхняя граница

расплава либо наличие на ней керамической крышки), материала тигля (Al_2O_3 либо BeO) и чистоты кобальта (марки кобальта K0 и K1AY). Показано существенное влияние на результаты измерения вязкости неучета возможности образования на поверхности расплава оксидной пленки. Предложен способ учета наличия оксидной пленки на поверхности расплава, как при расчете вязкости, так и на стадии эксперимента. Данный способ заключается в применении двух торцевых поверхностей трения при расчете вязкости и использовании при измерении вязкости методом крутильных колебаний тигля с крышкой, прилегающей к поверхности расплава.

В четвертой главе приведены результаты исследований температурных (до 1700°C) и концентрационных зависимостей вязкости расплавов системы Co-Si (24 состава в интервале от 0 до 54 ат. % Si). В условии эксперимента, осуществленного в работе, температурные зависимости вязкости расплавов этой системы имеют аррениусовский вид. В диссертационной работе отмечается, что отсутствие аномалий на политермах вязкости связаны с исключением влияния поверхностей эффектов при измерении вязкости методом крутильных колебаний. Показано, что концентрационные зависимости вязкости жидких сплавов системы Co-Si имеют немонотонный вид с максимальными значениями при 35 ат. % Si, что является косвенным подтверждением структурных изменений, происходящих в расплаве при изменении содержания кремния. Проведенный в работе расчет изотерм вязкости по разным термодинамическим уравнениям и их сопоставление с экспериментальной зависимостью данной системы показал, что наилучшим способом поведение прогнозирует уравнение Козлова-Романова-Петрова. Замечена схожесть между уравнениями Каптау и Козлова-Романова-Петрова, отличие заключается в значении коэффициента перед энтальпией образования, которые являются основными конкурентами для описания концентрационных зависимостей вязкости для других систем, согласно литературе.

В пятой главе приведены результаты исследований температурных (до 1700°C) и концентрационных зависимостей вязкости расплавов системы Co-B (37 составов в интервале от 0 до 54 ат. % бора). В условии эксперимента, осуществленного в работе, температурные зависимости вязкости расплавов этой системы имеют аррениусовский вид. Показано, что в системе Co-B концентрационные зависимости вязкости имеют сложный характер, обусловленный сменой структуры расплава с ближнего упорядочения по типу твердого раствора на ближнее упорядочение по типу химического соединения. В работе была решена проблема, связанная с выбором значения вязкости жидкого бора, необходимым параметром для расчета концентрационной зависимости вязкости по термодинамическим уравнениям, поскольку температура плавления бора (2087°C)

намного превосходит температуру 1627 °С, при которой происходит расчет изотермы вязкости расплавов этой системы. Такой подход может быть осуществлен и для других систем с существенно различными температурами плавления чистых компонентов, образующих системы. Это позволило рассчитать концентрационные зависимости вязкости по разным термодинамическим уравнениям и предложить уравнение как наиболее достоверное, для прогнозирования поведения концентрационной зависимости вязкости этой системы.

Достоверность и обоснованность научных результатов обусловлены использованием апробированных и контролируемых методик, статистико-вероятностной обработкой данных, воспроизводимостью результатов экспериментов и сравнением с имеющимися литературными данными по свойствам жидких металлов и сплавов. Положения, выносимые на защиту, обоснованы, выводы сформулированы корректно.

Основные результаты диссертации доложены на 4 международных и 17 российских научных конференциях, большинство из которых являются профилирующими по теме диссертации. Основные научные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 полнотекстовых статьях, включая 10 работ в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертации, 2 работы в иностранных изданиях из списка Web of Science и Scopus.

Значимость для науки результатов, полученных автором. Научная ценность полученных в работе результатов и сделанных на их основе выводов заключается в их важности для дальнейшего развития модельных представлений металлических расплавов, и развития методики исследования их физических свойств, в частности, вязкости. Важное значение имеет вскрытие одной из причин ошибочного трактования поведения температурных зависимостей вязкости металлических расплавов, а также полученные экспериментальные данные по вязкости для жидкого кобальта и расплавов систем Co-B и Co-Si, которые можно рекомендовать для внесения в базу справочных данных. Полученные данные по вязкости для расплавов этих систем в широком концентрационном и температурном интервале могут быть использованы для разработки технологии получения быстрозакаленных сплавов, а также для расчета вязкости многокомпонентных сплавов на основе этих систем.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. В главе 3 диссертант делает вывод, что материал тигля не оказывает влияния на результаты измерения вязкости жидкого кобальта. Между тем, согласно рисунку 3.12 значения вязкости для чистого кобальта, полученные в тиглях из BeO несколько ниже, чем в тиглях из Al₂O₃. Необходимо прояснить данный вопрос.

2. Согласно тексту на стр. 82 диссертант при выплавке сплавов системы Co-V использовала лигатуру $\text{Co}_{46}\text{V}_{54}$ и кобальт двух марок, в частности марки K1Au (для выплавки сплавов с содержанием бора 9, 17 и 30 ат. %) и марки K0 (для остальных сплавов). Далее в тексте не обсуждается влияние чистоты сплавов на результаты измерений вязкости.

3. Диссертант в работе отмечает возможность исключения влияния пленочных эффектов на результаты измерения вязкости, проводимые методом крутильных колебаний, использованием «высоких» тиглей. Однако не указано, какое соотношение высоты образца к его радиусу достаточно для исключения влияния пленочных эффектов.

4. Согласно выводам работы аномалии, наблюдаемые на температурной зависимости вязкости изучаемых систем, связаны с «неучетом возможности существования оксидной пленки на поверхности расплава и эффектом смачивания расплавом стенок тигля». Как данный вывод сопоставляется с экспериментальными данными, показывающими наличие аномалий на политермах других свойств расплавов (электропроводности, магнитной восприимчивости и т.д.).

5. В тексте встречаются ошибки грамматического характера, например, стр. 70 «Из рисунке 2.2в видно...», стр. 71 «проводится анализ температурных зависимостей кинематической вязкости, рассчитываемой с учетом...» и т.п.

Приведенные выше замечания не снижают общей ценности диссертации, которая представляет собой актуальное, выполненное на хорошем научном уровне исследование.

Заключение. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой. Она вносит существенный вклад в решение проблемы высокотемпературных исследований вязкости металлических расплавов при изменении температуры и химического состава и развитие методики вискозиметрии методом крутильных колебаний. Автореферат диссертации и публикации по ней отражают основные результаты и выводы диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния» и критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Олянина Наталья Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

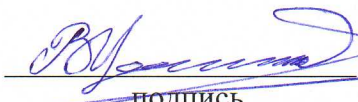
Доктор технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных металлов, профессор, директор Исследовательского центра физики металлических

жидкостей Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»),

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,

телефон +7 (343) 3754549, +7(343)3754449,

e-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru


Цепелев Владимир Степанович
подпись

« 18 » ноября 2022 г.

Подпись заверяю:

« 18 » ноября 2022 г.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.



