

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу *Агравала Павла Гяновича*

«Термодинаміка і фазові перетворення в багатокомпонентних аморфоутворюючих системах перехідних металів»,

поданої на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04—«Фізична хімія»

Розвиток сучасного матеріалознавства ґрунтується на результатах фундаментальних наукових досліджень, які дозволяють вдосконалювати існуючі та розробляти нові технології отримання матеріалів з бажаними функціональними характеристиками. Як відомо властивості металічних сплавів тісно пов'язані з їх хімічним та фазовим складом, термодинамічними властивостями фаз, а також фазовими перетвореннями при зміні складу та температури. При отриманні аморфних сплавів загартуванням із розплаву зростає роль інформації, що пов'язана із термодинамічними властивостями рідкої фази, а також фазовими перетвореннями за її участі. На основі цієї інформації можна визначити характер взаємодії компонентів системи в широкому температурно-концентраційному та спрогнозувати процеси формування фаз в багатокомпонентних системах, що відбуваються в рівноважних та нерівноважних умовах швидкого загартування розплавів.

В зв'язку з цим, дисертаційна робота Агравала П.Г., котра присвячена систематичному експериментальному та модельному дослідженню термодинамічних властивостей розплавів перспективних багатокомпонентних систем, розробці бази параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз для системи $\text{Co-Cu-Fe-Ni-Ti-Zr-Hf}$, що дозволяє моделювати термодинамічні властивості розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів, та проводити розрахунки рівноважних і метастабільних фазових перетворень у відповідних дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних системах, створенню методів прогнозування концентраційних областей аморфізації багатокомпонентних розплавів є, безперечно, **актуальною**.

Актуальність проведеного дослідження підтверджується і тим, що дисертаційну роботу виконано в рамках науково-дослідних тем Донбаської державної машинобудівної академії, що фінансувалися за рахунок державних коштів: 0106U001621, 0112U001245, 0115U003181 та 0112U006709.

Наукова новизна роботи.

Дисертантом **вперше** калориметричним методом досліджено ентальпії змішування рідких сплавів 11 трикомпонентних систем $\text{Co-Cu-}\{\text{Ti,Zr}\}$, $\text{Cu-Fe-}\{\text{Ti, Zr, Hf}\}$, $\text{Cu-Ni-}\{\text{Ti, Hf}\}$, $\text{Cu-Ti-}\{\text{Zr, Hf}\}$ та $\text{Ni-Ti-}\{\text{Zr, Hf}\}$ та одержано нові експериментальні дані для двокомпонентних розплавів $\text{Fe-}\{\text{Ti, Zr, Hf}\}$.

В дисертаційній роботі **вперше** з використанням MAP (моделі асоційованого розчину) розраховані термодинамічні функції змішування двокомпонентних розплавів

Fe–{Ti, Zr, Hf} і 15 трикомпонентних розплавів Co–Cu–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Fe–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ni–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ti–{Zr, Hf, Zr}, Ni–Ti–{Zr, Hf} та {Cu, Ni}–Zr–Hf і визначена їх залежність від температури.

Дисертантом **вперше** в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf і розроблено нові термодинамічні описи систем Ti–Zr та Cu–Ti–Zr, та розраховано відповідні фазові діаграми.

Вперше розроблено базу даних для розрахунку термодинамічних властивостей багатокомпонентних аморфоутворюючих розплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf в рамках MAP. Отриману базу було використано для розрахунку термодинамічних функцій змішування чотири- та п'ятикомпонентних розплавів, що відповідають згаданій семикомпонентній системі, та розплавів систем Cu–Ni–Ti–{Zr, Hf} і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

В дисертаційній роботі **вперше** розраховано склад асоційованого розчину і оцінено ступінь ближнього хімічного порядку, як сумарної мольної частки асоціатів в досліджених розплавах при різних температурах. На основі отриманих даних спрогнозовано концентраційні області аморфізації розплавів систем Co–Cu–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Fe–{Ti, Zr, Hf}, {Cu, Ni}–Ti–Hf, {Cu, Ni}–Zr–Hf, Cu–Ni–Ti–{Hf, Zr}, Cu–{Ni, Ti}–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

В роботі також **вперше** представлено базу параметрів моделей термодинамічних властивостей розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів в рамках CALPHAD-методу. Здійснено розрахунок метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем.

Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, наукових положень і висновків у дисертації.

Достовірність та обґрунтованість отриманих експериментальних та модельних результатів, висновків та узагальнень, представлених у дисертаційній роботі, підтверджені їх коректністю, детальним та всебічним аналізом, а також проходженням рецензування при публікації у високореєтингових фахових наукових виданнях та апробацією на наукових конференціях різного рівня. Необхідно відмітити високий рівень взаємоузгодженості великого обсягу даних, отриманих за допомогою високотемпературного ізопериболічного калориметричного експерименту, результатів моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів з використанням апробованої моделі асоційованого розчину та результатів моделювання рівноважних та метастабільних фазових перетворень за участю розплавів із використанням CALPHAD-методу. Наукові положення та висновки дисертаційної роботи є логічними та фізично

обґрунтованими, відповідають існуючим теоретичним уявленням, а також мають прямий зв'язок з наведеними у роботі результатами.

Значення для науки і практики результатів дисертаційної роботи.

Великий масив коректних та достовірних експериментальних даних стосовно термодинамічних властивостей розплавів трикомпонентних систем перехідних металів має значну цінність для розвитку фізичної хімії, зокрема теоретичного опису процесів у рідкому стані. Отримані експериментальні та модельні дані, а також результати їх узагальнення, є дуже важливим довідниковим матеріалом для фахівців, що займаються проблемами тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних та ливарних процесів.

У дисертаційній створено наукову основу для пошуку нових складів аморфних сплавів в системі Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Задля цього було розроблено бази даних термодинамічних параметрів розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Також створено дві методики прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів.

Повнота викладу основних результатів дисертації.

Результати та положення дисертаційної роботи в повній мірі викладені в 64 наукових публікаціях: 23 статтях у фахових виданнях, або виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 6 статтях у наукових журналах, одній монографії та 34 тезах доповідей. Можна відмітити, що 8 статей опубліковані у виданнях першого або другого кварталів.

Автореферат дисертації є достатньо інформативним, насиченим ілюстративним матеріалом і за змістом відповідає дисертації та відображає суть роботи у повній мірі.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг роботи складає 452 сторінки. В роботі наведено 139 рисунків та 46 таблиць. Список використаних джерел складає 323 бібліографічних посилання.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані мета і задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення результатів роботи, описано особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень, публікації за темою дисертації та структуру роботи.

Перший розділ містить літературну інформацію про термодинамічні властивості рідких сплавів і про склади аморфних дво- і трикомпонентних сплавів заліза, кобальту, нікелю і міді з титаном, цирконієм і гафнієм. Встановлено, що мають бути проведені додаткові дослідження термодинамічних властивостей розплавів заліза з титаном, цирконієм і гафнієм. Показано, що експериментальні дослідження ентальпій змішування розплавів розглянутих трикомпонентних системах відсутні у літературі за виключенням системи Cu–Ni–Zr. Аналіз експериментальних даних щодо

здатності до аморфізації трикомпонентних розплавів показав необхідність їх узагальнення в рамках теоретичного дослідження.

Другий розділ дисертації присвячено детальному опису конструкції високотемпературної ізоперіболічної калориметричної установки та методикам проведення калориметричного експерименту з визначення парціальних ентальпій змішування компонентів, апроксимації результатів експериментів і їх статистичної обробки, визначення інтегральної ентальпії змішування розплавів, опису і моделюванню термодинамічних властивостей рідких сплавів дво-, три- і багатокомпонентних систем в рамках моделі асоційованого розчину і методиці моделювання фазових в рамках CALPHAD-методу.

Третій розділ є експериментальною частиною роботи, в якому наведені результати калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів двокомпонентних систем Fe-{Ti, Zr, Hf} і трикомпонентних систем Co-Cu-{Ti, Zr}, Cu-Fe-{Ti, Zr, Hf}, Cu-Ni-{Ti, Zr, Hf}, Cu-Ti-{Zr, Hf}, Ni-Ti-{Zr, Hf}. Експериментально встановлені парціальні і інтегральні ентальпії змішування компонентів розплавів описані поліноміальними моделями. Виконано аналіз отриманих результатів, розглянута топологія ізотерм інтегральної ентальпії змішування досліджених трикомпонентних розплавів. Встановлено важливу роль парних взаємодій компонентів у досліджених потрійних розплавах. Показано роль хімічної природи компонентів на топологію ізотерми ентальпії змішування у рідкому стані у досліджених системах.

Четвертий розділ містить результати опису в рамках MAP експериментальних даних про ентальпії змішування і результати розрахунку інших термодинамічних функцій змішування розплавів двокомпонентних систем Fe-{Ti, Zr, Hf} і п'ятнадцяти трикомпонентних систем. В розділі також описано базу параметрів для розрахунку термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів аморфоутворюючої системи Co-Cu-Fe-Ni-Ti-Zr-Hf, з використанням якої проводились подальші термодинамічні розрахунки властивостей розплавів систем Cu-Ni-Ti-Zr, Cu-Ni-Ti-Hf і Cu-Ni-Ti-Zr-Hf, та двадцяти одного п'ятикомпонентного еквіатомного розплаву системи Co-Cu-Fe-Ni-Ti-Zr-Hf. Встановлено, що визначаючу роль у формуванні надлишкових термодинамічних функцій змішуваності трикомпонентних та багатокомпонентних розплавів мають парні взаємодії. Наприклад, для більшості трикомпонентних розплавів можна виділити найбільш інтенсивну парну взаємодію, яка визначає топологічні особливості згаданих надлишкових функцій. Показано, що ідеальна складова енергії Гіббса змішування багатокомпонентних розплавів дає значний внесок у концентраційну залежність та абсолютні значення енергії Гіббса змішування (ΔG_m). При зменшенні температури розплавів від 1873 до 800 K відносний внесок ідеальної складової ΔG_m зменшується у 2-3 рази.

П'ятий розділ дисертації присвячений використанню уявлень моделі асоційованого розчину для оцінки ступеню ближнього хімічного порядку в рідких

сплавах систем Fe–{Ti, Zr, Hf}, Co–Cu–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Fe–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ni–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ti–{Zr, Hf}, {Cu, Ni}–Zr–Hf, Ni–Ti–{Zr, Hf}, Cu–Ni–Ti–(Zr, Hf), {Cu, Ni}–Ti–Zr–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf при 1873 К (рівноважна температура розплавів) та 800 К (орієнтовна температура аморфізації розплавів). Розрахунки проведено на основі розробленої в четвертому розділі бази даних.

Для прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів загартуванням використано емпіричне правило щодо сумарної мольної частки асоціатів більше 0,3, яке дозволило коректно інтерпретувати відомі з експерименту концентраційні інтервали аморфізації розплавів систем {Cu, Ni}–Ti–Zr та Cu–Ni–{Ti, Zr, Hf} і вперше прогнозувати концентраційні області аморфізації розплавів Co–Cu–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Fe–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf і чотири- і п'ятикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

Шостий розділ присвячено термодинамічному опису систем Ti–Zr, Cu–Ti–Zr та Cu–Ti–Hf з застосуванням CALPHAD-методу. Результати представлено у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу і солідусу, наборів ізотермічних перетинів і політермічних перерізів, координат нонваріантних реакцій і реакційних схем.

Особливістю цих описів є використання MAP при описі термодинамічних властивостей розплавів, що дозволяє врахувати складну температурну залежність їх термодинамічних функцій змішування та здійснювати у подальшому теоретичне моделювання процесів аморфізації при загартуванні у вказаних системах.

Сьомий розділ дисертації містить результати, отримані з використанням методики моделювання метастабільних фазових перетворень в розплавах аморфоутворюючих систем. В розділі описано термодинамічну базу параметрів моделей фаз для багатоконпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, яка в подальшому була використана для розрахунку метастабільних фазових діаграм з участю переохолоджених рідких сплавів та граничних твердих розчинів двокомпонентних систем Fe–{Ti, Zr, Hf} та трикомпонентних систем Co–Cu–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Fe–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ni–{Ti, Zr, Hf}, Cu–Ti–{Zr, Hf}, {Cu, Ni}–Zr–Hf та Ni–Ti–{Zr, Hf}. Було спрогнозовано концентраційні області аморфізації п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, а також її граничних чотирикомпонентних систем. Результати розрахунків порівнювались із відомою експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів.

Необхідно відмітити, що результати прогнозування концентраційних областей аморфізації, які були отримані в рамках обох методик запропонованих в даній роботі (розділ 5 та розділ 7) доповнюють одна одну і служать підтвердженням правильності їх теоретичної основи.

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. При описі ентальпій змішування рідких сплавів трикомпонентних систем для Cu–Ni–Zr, Ni–Ti–Zr знадобилося врахування утворення трикомпонентних асоціатів, а

для чотирьох систем (Cu-Fe-{Ti, Zr, Hf}, Ni-Ti-Hf) були прийняті параметри трикомпонентної взаємодії. У зв'язку з цим виникають декілька запитань. Перше, чи враховувалася при цьому наявність трикомпонентних інтерметалідів, які плавляться конгруентно, у відповідних фазових діаграмах? Чи існує певне порогове значення параметрів трикомпонентних потрійної взаємодії, яке може свідчити про необхідність врахування наявності потрійних асоціатів?

2. При дослідженні калориметричним методом ентальпій змішування компонентів у системах Fe-Hf, Cu-Fe-Hf виникла проблема через обмежену розчинність твердих зразків гафнію. Це пояснюється досягненням умов рівноваги розплаву з інтерметалідною сполукою Fe₂Hf. Чому не було проведено відповідні дослідження при більш високих температурах? Чи проводили фазовий аналіз сплавів, що містили нерозчинені зразки гафнію, після калориметричних досліджень?

3. Опис експериментальних інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів для систем Fe-Ti, Fe-Zr (рис.4.1 та 4.2 у дисертації) показує більш суттєві розбіжності модельних та експериментальних даних при високому вмісті Ti та Zr. Чому при моделюванні в рамках MAP не було враховано можливість утворення асоціатів FeTi₂ та FeZr₂? Можливо їх врахування покращило узгодження між результатами розрахунків та експериментальними даними.

4. При виборі числа та типу асоціатів в рамках моделювання MAP використовували морфологічні особливості діаграми стану та концентраційний хід термодинамічних функцій змішування розплавів. У літературі присутні результати експериментальних та модельних досліджень структури розплавів окремих бінарних та потрійних систем, досліджених у цій роботі. Чи можна застосувати ці результати для вибору асоціатів?

5. У роботі відсутнє обговорення похибок величин, які отримуються в результаті калориметричного експерименту чи моделювання в рамках MAP, хоча дано посилання на відповідні літературні дані. На мій погляд, детальне обговорення точності отримуваних експериментальних та модельних даних необхідно було б навести у розділі 2.

6. У дисертаційній роботі експериментальні значення інтегральної ентальпії змішування розплавів для окремих перерізів потрійних систем Co-Cu-Zr (рис.3.6), Cu-Fe-Ti (рис.3.8), Cu-Fe-Zr (рис.3.10), Cu-Ti-Zr (рис.3.18) та Cu-Ti-Hf (рис.3.20) та результати їх опису за рівнянням Редліха-Кістера-Муджіану містять розбіжності при високому вмісті Zr, Ti чи Hf. Чим обумовлені такі розбіжності?

7. Наскільки сильно впливає на результати моделювання в рамках MAP розплавів в інтервалі температур 800...2073 К припущення про те, що параметри MAP не залежать від температури?

8. Для перерізу Co_{0,75}Cu_{0,25}-Zr спостерігається мінімум функції парціальної ентальпії змішування цирконію в рідких сплавах Co-Cu-Zr при 1873 К. Це пояснюється тим, що розплав Co_{0,75}Cu_{0,25} має специфічні акцепторні властивості.

Необхідно було детальніше обговорити ці властивості.

Дисертаційна робота та автореферат *оформлені належним чином*, матеріал викладено чітко і ясно. Проте слід відмітити деякі помилки та описки, які зустрічаються у тексті дисертації: рис. 1.7 (ст.63) містить посилання на літературні дані [55], проте у тексті вказується інше посилання – [60], на рис.3.10 (ст. 143) для значень парціальної ентальпії змішування Zr (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$) відсутні довірчі інтервали, замість “у концентраційних областях $Cu_{55}Hf_{45-x}Ti_x$ ($x = 0,05-0,45$) та $Cu_{65}Hf_{35-x}Ti_x$ ($x = 0,05-0,35$)” (ст.316) потрібно “у концентраційних областях $Cu_{0,55}Hf_{0,45-x}Ti_x$ ($x = 0,05-0,45$) та $Cu_{0,65}Hf_{0,35-x}Ti_x$ ($x = 0,05-0,35$)”.

В цілому, текст дисертаційної роботи свідчить про високий науковий рівень автора дисертаційної роботи: як експериментальний, так і теоретичний. Зазначені зауваження не мають принципового значення і не зменшують загальної позитивної оцінки ґрунтовної, великої та практично корисної роботи.

Заклучна оцінка дисертаційної роботи.

В цілому можна зробити висновок, що представлена дисертаційна робота Агравала Павла Гяновича «Термодинаміка і фазові перетворення в багатокомпонентних аморфоутворюючих системах перехідних металів» є завершеним науковим дослідженням. Робота містить нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності є важливими для розвитку фізичної хімії та металургії. За актуальністю теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення та інтерпретації, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення робота повністю відповідає вимогам 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р», № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, а дисертант – **Агравал Павло Гянович** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
доцент кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
д.х.н., доцент

Роїк О.С.

Підпис д.х.н., доцента Роїка О.С. засвідчую.
Вчений секретар науково-дослідної частини
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
к.ф.н., доцент

Підпис
Вчений секретар
КАРАУЛЬНА Н.В.
13.04.2020



КАРАУЛЬНА Н.В.