

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Синицина Николая Ивановича «Микрогетерогенность и условия кристаллизации расплавов Fe-Mn-C», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Структурные превращения в жидкостях привлекают все больше внимания исследователей. В базе данных Scopus на ключевые слова «liquid-liquid transition» в 2010 году было 72 публикации, в 2015 – 87, а в 2020 уже 134. Поэтому тема диссертационной работы, несомненно, является **актуальной**.

С 1930-1940-х годов (цитируемые в диссертации работы Я.И. Френкеля, С. Глестона, используемые для обработки результатов) практически нет прогресса в теоретическом описании кинетических процессов в жидкости. Это подчеркивает важность каждого нового исследования вязкости и электропроводности расплавов, где в последние годы наиболее активны китайские товарищи, занимающиеся прежде всего поиском превращений жидкость-жидкость. Для нового скачка в построении модели строения жидкости важно каждое новое экспериментальное исследование в этой области, каким является данная диссертация. Со временем количество работ позволит обобщить их в новом качестве - в новой теории строения жидкости. Вместе с тем высокотемпературные металлические расплавы на основе железа и марганца широко применяются в металлургической промышленности.

Таким образом, **научная новизна и практическая значимость** диссертационной работы также не вызывают сомнений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 39 рисунков, 9 таблиц и библиографический список из 161 источников. Материалы диссертации отражены в 18 публикациях, из них 9 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, а также в 9 тезисах докладов конференций разного уровня. **Апробацию** работы и публикацию результатов можно считать достаточными.

Во введении обосновывается актуальность исследования, формулируется цель, определяются задачи, которые необходимо решить, формулируется научная новизна и практическая значимость работы, указываются положения, выносимые на защиту, приводятся сведения об апробации работы и публикациях по проведённым исследованиям, указываются структура и объём диссертации.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме исследования. Проведен анализ современных представлений физической химии о микрогетерогенном состоянии металлических расплавов. Показано, что представление о микрогетерогенном состоянии расплавов при сравнительно низких температурах совпадает с представлениями о структурном переходе Liquid-liquid structure transition (LLT) в более широком интервале температур. LLT будет влиять на условия кристаллизации слитка, что, в конечном итоге, отразится на микроструктуре и кристаллическом строении закристаллизованного слитка. Наличие LLT в расплаве может быть идентифицировано по аномалиям на температурных зависимостях структурно чувствительных свойств расплавов, таких как кинематическая вязкость, удельное электросопротивление и поверхностное натяжение. Показана возможность оценки параметров микрогетерогенной структуры по результатам вискозиметрического исследования. Дана характеристика объекта исследования. Показано, что расплавы Fe-Mn-C характеризуются значительным отклонением от идеальности, что свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии. На основании данной характеристики объекта исследования сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

Во второй главе представлено описание основных методов экспериментальных исследований как физических свойств расплавов, также микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах образцов, закристаллизованных из расплавов, нагретых до разных температур. Методом исследования кинематической вязкости был выбран метод затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в одноторцевом варианте (метод Швидковского). Удельное электросопротивление определялось бесконтактным методом по углу закручивания тигля с расплавом (методом Регеля). Поверхностное натяжение измерялось по геометрическим размерам капли металла (методом лежащей капли). В работе использованы современные методы исследования микроструктуры и кристаллического строения

закристаллизованного слитка: сканирующая электронная микроскопия с EBSD и EDS исследованиями и наноиндентирование.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования физических свойств расплавов Fe-Mn и проведен их анализ. В результате анализа температурных зависимостей кинематической вязкости в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций удалось определить размеры структурных единиц вязкого течения расплавов Fe-Mn и обнаружить их уменьшение при нагревании. Обнаружено скачкообразное изменение температурного коэффициента удельного электросопротивления при нагреве до определенной для каждого состава температуры. Наличие излома на температурной зависимости удельного электросопротивления объясняется автором увеличением флуктуационного свободного объема. Зафиксировано скачкообразное изменение температурного коэффициента поверхностного натяжения. (удельной поверхностной энтропии) при нагреве до определенной для каждого состава температуры.

Обращает внимание немонотонность концентрационных зависимостей кинематической вязкости с минимумом при содержании Mn 8-10 мас. %. Предложен способ априорной оценки температуры LLT в расплавах Fe-Mn в рамках представлений о проводимости неоднородных сред. Полученные расчетным и экспериментальным путем температуры LLT в расплавах Fe-Mn согласуются между собой.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования физических свойств расплавов Fe-Mn-C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и углерода от 0,4 до 2,2 мас. %. Анализ температурных и концентрационных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного показал аналогичные обнаруженным для расплавов Fe-Mn закономерности.

Применен способ априорного определения температуры LLT в расплавах Fe-Mn-C в рамках представлений о проводимости неоднородных сред. Расчетные значения температур согласуются со значениями, определенными экспериментально.

Предложен способ оценки термодинамической устойчивости микрогетерогенных состояний для расплавов Fe-Mn-C и показана возможность существования в расплаве Fe-Mn-C частиц с характерным размером от 7 до 11 нм, устойчивых в определенном температурно-концентрационном интервале.

Изучена микроструктура, кристаллическое строение и механические свойства в субмикрообъемах сплавов Fe-12 мас. % Mn-1,1 мас. % C и Fe-25 мас.% Mn -2,2 мас. % C, закристаллизованных после нагревания расплава до разных температур. Показано, что в зависимости от условий кристаллизации изменяется микроструктура, текстура и микротвердость металла. Установлено, что перегрев расплава приводит к увеличению расстояния между вторичными ветвями дендритов аустенита, что свидетельствует об уменьшении числа центров кристаллизации. Перегрев расплава вызвал и изменение текстуры слитка: увеличение размера кристаллитов и относительной доли малоугловых границ в коррелированном и некоррелированном распределении.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования физических свойств жидкой стали Гадфильда (Fe-12,6мас. % Mn- 1,2мас. %; Cr- 1,2 мас.%C - 0,5мас. %Si - 0,2 % мас. Ni), а также микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах образцов, закристаллизованных после нагревания расплава до разных температур. Анализ температурных и концентрационных зависимостей вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения показал аналогичные обнаруженным для расплавов Fe-Mn-C закономерности.

Сравнительный анализ микроструктуры, кристаллического строения и механических свойств в субмикрообъемах для образцов стали Гадфильда, закристаллизованных после нагрева расплава до разных температур также показал аналогичные обнаруженным для расплавов Fe-Mn-C закономерности. Но для слитка стали Гадфильда, полученного в промышленных условиях (без перегрева расплава) на поверхности дендритов аустенита не

обнаружены ликвационные слои, обогащенные марганцем. Напротив, в микроструктуре всех слитков Fe-Mn-C на поверхности дендритов аустенита обнаружены ликвационные слои толщиной 60-100 мкм с содержанием марганца 20-40 мас.%. Таким образом, появление ликвационных слоев не связано с LLT в расплаве, а обусловлено другими условиями кристаллизации (скорость кристаллизации, определяемая объемом металла).

По работе можно сделать несколько замечаний.

- 1) Интервал концентраций Fe – (4,0-25,0) мас. % Mn – (0,0-2,2) мас. % C можно было бы расширить до более высоких содержаний марганца. Это помогло бы выявить расширение или сужение температурного интервала существования аномального изменения свойств расплавов, что может дать более богатый материал для выводов. В промышленности известны конструкционные стали с более высоким содержанием марганца, включая железомарганцевые стали с алюминием типа «Ферманал» (25-30 мас. % Mn, 8-10 мас. % Al, 1 мас. % C), немагнитные стали, содержащие 14-35 % Mn, 0,15-3 % Cr, 0,15-3 % Ni, 0,4-1,5 % C, до 3 % Si, 0,1-2 % V, 0,001-0,113 % B, а также промышленно важные ферросплавы: ФМн78, ФМн88 и Мн95.
- 2) «При температурах близких к ликвидусу расплав Fe-C-Mn можно рассматривать как микрогетерогенную систему, т. е. предполагать существование дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Mn-C), где граница «частица – среда» представлена насыщенным раствором углерода в железе.». Нет достаточных оснований для того, чтобы считать структуру состоящей из дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Mn-C), а не состоящей из дисперсных частиц (Mn-C) в дисперсионной среде (Fe-C) или из дисперсных частиц (Mn-C) в дисперсионной среде (Fe) или из дисперсных частиц (Mn-C) и дисперсных частиц (Fe-C) в дисперсионной среде (Fe-Mn-C). За большую устойчивость связей Mn-C может косвенно свидетельствовать наличие четырех устойчивых карбидов марганца на равновесной диаграмме металл-углерод по сравнению с железом, на равновесной диаграмме которого нет карбидов.
- 3) Зависимости вязкости от температуры для сплавов Fe с 4, 6 и 13 масс. % Mn в пределах погрешности измерений одинаковы как на нагреве, так и на охлаждении. Находящиеся внутри этого диапазона составов два сплава имеют противоположные отклонения вязкости при нагреве: сплав с 8 масс. % Mn при низких температурах имеет (существенно) более низкую вязкость, а сплав с 10 масс. % Mn при низких температурах имеет (несущественно) более высокую вязкость, по сравнению с этими же сплавами при охлаждении. Такая немонотонность в узком диапазоне составов вызывает вопрос о воспроизводимости экспериментов. Вязкость гетерогенных жидких систем (в частности, суспензий) всегда выше, чем вязкость чистой дисперсионной среды. На этом фоне сплав с 8 масс. % Mn выглядит особенно странно и вызывает вопрос о воспроизводимости экспериментов. В системе Fe-Mn у образца с 8%Mn параметр энергии ϵ должен менять знак, т.к. энергия активации вязкого течения отрицательна(!) при нагревании ниже T^* ; объем v , приходящийся на структурную единицу вязкого течения также на этом участке должен отличаться на порядки(!). В таблице 3.1 это не так, что говорит об ошибке расчетов. Аналогично энергия активации и объем структурной единицы вязкого течения ведут себя на ограниченном участке температур для образцов Fe-7,5%Mn-0,6%C и Fe-10%Mn-0,9%C.
- 4) Поверхностное натяжение с ростом температуры для сплавов Fe с 4, 6, 8 и 13 масс. % Mn всегда снижается как при нагреве, так и на охлаждении, а сплав с 10 масс. % Mn ведет себя немонотонно, причем основная доля точек (кроме одной) соответствуют росту поверхностного натяжения с ростом температуры (хотя на Рис. 3.6 через них проведена аппроксимирующая ниспадающая линия). Такая немонотонность в узком диапазоне составов вызывает вопрос о воспроизводимости экспериментов по определению поверхностного натяжения. При рассмотрении Рис. 3.6 трудно согласиться с обнаружением излома: «При нагреве расплава до температуры T^* обнаружен излом на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$...». Например, у образца с 13%Mn в качестве T^* указана последняя (максимальная по температуре) точка, так, что неизвестно – пойдет ли кривая при дальнейшем нагревании выше или ниже. В пределах указанного коридора погрешности Рис. 3.6 зависимости скорее могут быть описаны как не имеющие излома. Утверждение «Расхождение отношения v/σ , полученного по экспериментальным данным и рассчитанным по эмпирической формуле, может

рассматриваться как подтверждение микрогетерогенного состояния расплава.» нельзя принять как подтверждение. Во-первых, уравнения и модели можно менять (как автор делает с описанием вязкости на уравнениях 13 и 23), во-вторых, значения вязкости и поверхностного натяжения, измеренные разными авторами, сильно разнятся и выбрать истинную величину сложно (например, поверхностное натяжение по данным разных авторов см. Рис. 3.7).

- 5) При дифференцировании температурной зависимости сопротивления стали Гадфильда из девяти точек сопротивления можно получить восемь точек производной сопротивления $(dp/dT)_{T_n} = ((\rho)_{T_{n+1}} - (\rho)_{T_n}) / (T_{n+1} - T_n)$. На рисунке их почему-то десять. Не ясно – как можно, обрабатывая один набор точек, получить для каждого значения ρ только по одному значению dp/dT , но при 1780 К – сразу две точки? То же относится к σ . Важно отметить, что последняя точка (при максимальной температуре) должна иметь максимальное по величине значение производной, однако на графике производной это почему-то не так. Возникновение максимального по величине значения производной при максимальной температуре приводит к появлению второй аномалии на зависимости производной, что, по-видимому, требует привлечения гипотезы о существовании двух критических температур у стали Гадфильда.
- 6) Не объясняется различие всех температурных зависимостей (v , ρ , σ) для стали Гадфильда (12,6 % Mn, 1,2 % C, 1,2 % Cr, 0,5 % Si, 0,2 % Ni) и близкого к нему сплава Fe-12,0%Mn-1,1%C. Эти близкие объекты интерпретируются как имеющие на 200(!) °C отличающиеся T^* , демонстрируют разный тип аномалий для v и σ , а также отсутствие аномалий ρ сплава Fe-12,0%Mn-1,1%C. Такая немонотонность в узком диапазоне составов вызывает вопрос о воспроизводимости экспериментов. Через немонотонный ряд точек σ на охлаждении для стали Гадфильда автор проводит прямую линию, а на немонотонной зависимости σ на нагреве – находит особенную температуру, причем почему-то не в точке максимума σ (около 1840 К), а при 1780 К. Настораживает небольшой, но уверенный рост поверхностного натяжения с ростом температуры для всех представленных сплавов Fe-Mn-C. Автор обсуждает это наблюдение ссылаясь на систему Ga-Pb-Sn, однако между ней и системой Fe-Mn-C большое различие в энергии взаимодействия компонентов, приводящее к расслоению жидкости в первой и к образованию соединений во второй.
- 7) Выбор точки, которую выбирают за точку превращения жидкость-жидкость, странным образом варьирует. На зависимостях $v(T)$ в одних случаях это локальный максимум на ряде точек на нагревании (сплав Fe-10%Mn-0,9%C), в других – одиночная точка, в пределах коридора погрешностей несколько отклонившаяся выше среднего (сплавы Fe-4%Mn, Fe-6%Mn, Fe-7,5%Mn-0,6%C), в третьих – перегиб (смена величины производной, Fe-8%Mn, Fe-10%Mn), в четвертых – неясно, как была выбрана температура T^* , когда все точки идут монотонно, практически не меняясь в пределах коридора погрешности (сплавы Fe-13%Mn, Fe-5%Mn-0,5%C, Fe-15%Mn-1,3%C ... Fe-25%Mn-2,2%C). На зависимостях $\rho(T)$ это в одних случаях перегиб, в других – ступень, в третьих – производная (сталь Гадфильда). Для $\sigma(T)$ часто сложно понять – на каком основании указана какая-то температура T^* , поскольку все точки идут монотонно, не меняясь в пределах коридора погрешности (все сплавы Fe-Mn). Температуры переломов на зависимостях v , ρ , σ не совпадают между собой и не имеют общей монотонной зависимости от состава. Такая немонотонность в узком диапазоне составов вызывает вопрос о воспроизводимости экспериментов.
- 8) Сравнение данных Рис. 4.1 (и производного от него Рис. 4.2) с параметрами, вычисленными из них и приведенными в Табл. 4.1, несколько удивляет. Например, для сплавов Fe-5,0%Mn-0,4%C и Fe-15,0%Mn-1,3%C кривые достаточно похожи друг на друга, а точки в пределах погрешности хорошо воспроизводят данные нагрева и охлаждения. В таблице же для них указаны сильно различающиеся числа: для $(\epsilon_{нагр} / \epsilon_{охл})$ это 12,40 / 5,91 = 2,10 для первого и 6,23 / 5,72 = 1,09 для второго сплава. Еще сильнее разница в величинах $(v_{нагр} / v_{охл})$: 21,73 / 1,45 = 14,99 для первого и 1,78 / 1,50 = 1,19 для второго сплава. Это вызывает сомнения в корректности расчетов и подходе к оценке коридоров погрешностей и доверительных интервалов.

Указанные замечания вызваны в первую очередь экспериментальной сложностью высокотемпературных измерений, при которых важна каждая мелочь – от чистоты поверхностей тиглей, их шероховатости и совершенства геометрии тигля и подвеса, воспроизводимости

расположения деталей установки, до чистоты реактивов (металлов), чистоты газовой атмосферы, а также возникающей сложности подавления испарения марганца из расплава. Можно пожелать в перспективе дополнить существующие методы измерений альтернативными, основанными на других принципах, например, вязкость – вибрационными методами, электропроводность – четырехточечным методом. Желательно было бы совместить в одной установке измерения сразу нескольких величин, например, электропроводности и вязкости по закручиванию нити с висющим тиглем при воздействии импульса электромагнитного поля и последующему затуханию колебаний.

Методически было бы важно провести сразу после охлаждения до 100-200 °С повторное нагревание и измерение в той же установке, без ее вскрытия и смены атмосферы. Это помогло бы однозначно отвергнуть вероятные причины аномалий, не связанные с сегрегацией расплава на области, богатые каким-либо из компонентов. Такими причинами могут быть формирующиеся на стадии образования сплава из компонентов неравновесные фазы или избыточные концентрации кислорода: следы оксидов в карбонильном железе, марганце и гелии могут на ранних этапах плавки формировать частицы твердых или жидких оксидных неметаллических включений типа (Mn,Fe)O (или пленок), а также создавать повышенную относительно равновесной концентрацию кислорода (или CO) в расплаве. По мере нагревания эти включения и пленки абсорбируются стенками тигля, постепенно исчезая из объема расплава и с его поверхности. Возможно, какие-то из аномалий значительно уменьшились бы или исчезли при повторном нагревании. Так, в использованном карбонильном железе содержалось 2,94-4,40 ат. % O.

В целом работа производит хорошее впечатление многосторонним подходом к проблеме, эффективным применением сложных оригинальных экспериментальных методик и успешным решением актуальных научных задач. Основные результаты обсуждались на конференциях различного уровня и опубликованы в изданиях, входящих в базы РИНЦ, Scopus и Web of Science.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание.

Считаю, что представленное диссертационное исследование соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Синицин Николай Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия».

Доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»), без звания
Старший научный сотрудник
кафедры «Материаловедение
и физико-химия материалов»,
Южно-Уральский государственный университет,
4545080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76,
тел. +7 (908) 042-53-07,
e-mail: zherebtcovda@susu.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич



Верно
Ведущий документовед
О.В. Гришина