



Утверждаю

Директор ИМЕТ УрО РАН

д.т.н. Селиванов Е.Н.

«25» апреля 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

о диссертационной работе Гамова Павла Александровича
«Математическое описание роста кристаллов при нанокристаллизации
аморфных сплавов», представленной на соискание учёной степени
кандидата технических наук по специальностям 05.16.02 – «Металлургия
черных, цветных и редких металлов» и 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена изучению процесса роста нанокристаллов при кристаллизации аморфных сплавов. Сплавы с нанокристаллической структурой получают путем частичной кристаллизации твердого аморфного состояния. При этом выбор того или иного содержания компонентов сплава, а также режима термообработки традиционно осуществляют опытным путем. Экспериментальный подбор этих параметров связан с постановкой большого числа опытов, требующих затраты значительных временных и материальных ресурсов. Кроме того, экспериментальное изучение процесса образования и роста кристаллов в аморфных сплавах в реальном времени затруднено высокой температурой, большой скоростью процесса и малыми размерами образующихся кристаллов. В связи с этим возможность предварительной оценки параметров процесса роста нанокристаллов в тех или иных условиях, могла бы существенно сократить число поисковых экспериментов, упростив количественный и качественный подбор состава конкретного сплава и режима его термообработки. Вместе с тем, существующие методы теоретического описания процесса роста кристаллов при кристаллизации аморфных сплавов имеют ряд существенных упрощений, которые значительно искажают истинную картину процесса, что требует развития этих методов. В связи с вышеизложенным диссертационная работа Гамова П.А., имеющая цель - разработать математическое описание роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов, безусловно, актуальна.

Научная новизна работы:

1. Впервые дано математическое описание роста нанокристаллов в аморфном сплаве, не использующее априорного задания какой-либо модели

роста. В разработанной модели одновременно учтены тепловые и диффузионные процессы в аморфном сплаве и растущем кристалле, тепловые и химические процессы на границе кристалл–аморфная фаза. Модель позволяет определять изменение размера кристалла во времени, температуру и концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз в любой момент времени.

2. На основе результатов расчета по разработанной математической модели определено изменение состава аморфной и кристаллической фаз в процессе роста кристалла. Установлено влияние состава аморфной фазы вблизи границы кристалла на скорость его роста.

3. Выделены две стадии процесса роста кристалла. На первой стадии скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов, составляющих кристаллическую фазу, через поверхность раздела кристалл–аморфная фаза. На второй стадии лимитирующим процессом является отвод малорастворимых в кристаллической фазе компонентов от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

4. Установлено влияние изменения содержания в сплаве малорастворимых в кристаллической фазе компонентов, а также температуры термообработки на размер кристалла и скорость его роста. Показано, что совместное использование обоих факторов расширяет возможности управления процессом роста кристалла.

Практическая значимость

1. На основе математической модели разработана компьютерная программа, позволяющая вести поисковые работы по подбору требуемого состава аморфизированного сплава и режима его термообработки. Программа позволяет заменить часть первичных натурных опытов соответствующими расчетами.

2. Разработанный подход к исследованию процесса роста нанокристаллов в аморфных сплавах может быть использован для более детального изучения процесса кристаллизации аморфных сплавов, учитывающего одновременно как процессы образования кристаллов, так и их роста.

Структура и краткое содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 185 страницах, включая 21 рисунок, 8 таблиц, список цитируемой литературы из 129 наименований. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы и 6-и приложений.

В первой главе изложено состояние вопроса, дано описание процессов, влияющих на формирование нанокристаллической структуры сплавов. Проведен анализ влияния различных компонентов сплава на этот процесс. Рассмотрены имеющиеся подходы к теоретическому описанию роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов. В заключении по первой главе на основании произведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований роста кристаллов в сплаве 5БДСР и их анализ. Методом ДСК определены точки фазовых переходов. Проведен рентгеноструктурный анализ ленты сплава 5БДСР, в результате чего определена степень кристалличности ленты при различных режимах термообработки, а также установлен средний размер кристаллов. Изучена структура сплава 5БДСР после его полной кристаллизации. Проведенные экспериментальные исследования позволили получить количественные и качественные данные, характеризующие процесс роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава 5БДСР. В совокупности с литературными данными это позволило составить общую картину процесса и сформулировать принципы, заложенные в основу модели роста кристалла.

В третьей главе представлены результаты теоретического изучения роста наночастицы новой фазы в аморфном сплаве. Рассмотрена термодинамическая система, состоящая из кристаллической наночастицы и окружающей ее аморфной фазы. Система находится при постоянном внешнем давлении и не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией. Между фазами находится плёнка нулевой толщины, обладающая межфазным натяжением. Рассмотренная частица считалась сферической. В результате составлены уравнения баланса масс компонентов, уравнения баланса внутренней энергии и энтропии, а также феноменологические уравнения. Кроме того, сделаны некоторые приближения, приводящие к упрощению этих уравнений. Полученная модель позволяет проводить расчет роста нанокристаллов. Она описывает изменение размера нанокристалла во времени, а также изменение концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз. Модель дает возможность определять температуру на фронте роста кристалла и в объёме фаз, позволяет проводить эти расчеты при изменяющейся по заданному закону температуре аморфной фазы.

В четвертой главе приведены результаты расчета по математической модели роста наночастицы, их анализ и обсуждение. Изучено влияние изменения химического состава сплава и режима его термообработки на скорость роста кристалла и его конечный размер. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными показало их согласие с удовлетворительной точностью. На основе результатов расчета проведено сравнение различных режимов получения нанокристаллических сплавов типа FINMET.

Универсальность разработанной модели допускает возможность расчета роста кристаллов в различных системах с произвольным количеством компонентов. Поэтому таким способом можно подбирать режимы термообработки для различных аморфных сплавов, что при удовлетворительной точности значительно ускоряет такую работу в сравнении с экспериментальным подбором. По каждой главе сделаны выводы. В заключении по диссертации представлены основные выводы.

В целом работа оставляет положительное впечатление, однако следует отметить следующие замечания:

1. В модели дано математическое описание роста одиночного нанокристалла. Желательно уточнить, насколько корректно рассматривать рост одного кристалла без учета роста соседних кристаллов.
2. На страницах 50, 55, 70 речь идет о химических реакциях, хотя процесс роста кристалла не предполагает таковых.
3. В модели принята сферическая форма кристалла. В реальных процессах кристаллы могут иметь различную форму.
4. Вряд ли справедливо допущение о постоянстве плотности аморфной фазы. В процессе роста химический состав аморфной фазы вблизи границы кристалла значительно изменяется, что должно приводить к изменению её плотности.
5. Рассматриваемый сплав 5БДСР содержит около 1 % меди. При описании процесса роста кристалла влияние меди не учтено.

Достоверность выводов диссертационной работы подтверждается согласованностью экспериментальных и теоретических результатов. Данные, полученные в результате расчетов, согласуются с результатами собственных экспериментальных исследований, а также с данными других исследователей. Достоверность экспериментальных результатов обеспечена применением современных средств физико-химического анализа фазовых превращений, происходящих в процессе роста кристаллов в аморфном сплаве.

Реализация результатов.

1. В результате теоретических исследований разработана компьютерная программа на языке C++, позволяющая анализировать рост кристаллов в многокомпонентных аморфных сплавах различного химического состава.

2. На основе расчетных данных, а также результатов экспериментального исследования установлены характерные особенности роста нанокристаллов в аморфном сплаве 5БДСР, определено влияние различных физико-химических факторов на процесс роста.

Основные результаты диссертации в полной мере отражены в 2 статьях, опубликованных в рецензируемых изданиях из перечня ВАК. Материалы работы были доложены на 7 конференциях российского и международного уровня. Всего по материалам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы в научных учреждениях, занимающихся исследованиями процессов кристаллизации и фазовых равновесий в аморфизирующихся сплавах. В частности, результаты исследования могут представлять интерес для ИФМ, ИЭФ, ИМЕТ УрО РАН (г. Екатеринбург), Института физики твердого тела РАН, МГУ, УрФУ.

Представленная диссертационная работа «Математическое описание роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов» представляет собой законченное квалификационное научное исследование. Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации.

Содержание диссертационной работы соответствует профилям специальностей 05.06.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Гамов Павел Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и 02.00.04 – «Физическая химия».

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном научном семинаре лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов и лаборатории физической химии металлургических расплавов, заслушан и утвержден на заседании Ученого совета Института металлургии УрО РАН «25» апреля 2014 года, протокол №5.

Заведующий лабораторией
порошковых, композиционных
и наноматериалов, д.ф.-м.н.

Гельчинский Б.Р.

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101;

Тел: (343) 267-9124;

факс: (343) 267-9186;

E-mail: admin@imet.mplik.ru

<http://www.imet-uran.ru>