

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора химических наук Хван Александры Вячеславовны
на тему: «Физико-химические основы разработки марганцовистых сталей:
экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование»
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа А.В. Хван посвящена созданию физико-химических основ разработки перспективных марганцовистых сталей на основе экспериментальных и модельных исследований.

Актуальность диссертационной работы Александры Вячеславовны Хван определяется активным использованием модельно-теоретических исследований в современном материаловедении, в частности – в усовершенствовании и создании новых составов металлических и композитных материалов конструкционного и функционального назначения.

Для создания сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо учитывать стабильность их свойств при различных параметрах температуры и давления, а также их долговечность. Исходя из основного положения физико-химического анализа (состав-структура-свойство), стабильность свойств достигается сохранением фазового состава в ходе создания материала и его эксплуатации. Важную роль в разработке новых металлических сплавов играют расчетные методы, которые основаны на апробированных моделях и согласованных термодинамических данных. В данной работе диссертант использовала в качестве основного метода CALPHAD. Для получения надежных термодинамических данных А.В. Хван применяла метод дроп-калориметрии (калориметрии сброса) с растворением образца в расплаве с использованием прецизионной калориметрической установки и теоретические (в т.ч. квантовохимические) оценки. Объектами исследований, описанных в диссертационной работе, являлись 2-х, 3-х и 4-х компонентные системы, необходимые для построения термодинамических моделей более

сложных систем при разработке новых видов высокомарганцовистых сталей, востребованных в настоящее время вследствие их высокой прочности и пластичности. Однако, в настоящее время задача поиска новых составов с требуемыми свойствами в значительной мере обусловлена снижением затрат на производство сплавов при уменьшении содержания легирующих элементов или замены на более дешевые. Использование расчетных методов позволяет не только существенно сэкономить время исследований, но и оценить экспериментально не определенные величины.

Обоснованность положений диссертации, выводов и рекомендаций определяются тем, что они базируются на качественно выполненном эксперименте, применении обоснованных моделей и согласованием полученных диссертантом результатов с литературными данными.

Достоверность результатов, изложенных в диссертационной работе, обосновывается использованием аттестованных реактивов, современного научного оборудования и измерительных установок, и проведением эксперимента по апробированным методикам. Обработка результатов выполнена на должном уровне. В модельно-теоретических исследованиях применены методики и численные величины из современных баз данных. Кроме того, о высокой достоверности и значимости можно судить по проведению диссертантом части исследований совместно с учеными из известных научных центров.

Новизна сведений, содержащихся в диссертации, связана с впервые полученными диссертантом данных по термическим и термодинамическим величинам и использованию их для построения фазовых диаграмм. А.В. Хван разработаны методики и выполнены прецизионные измерения, необходимые для расчета энтальпий образования фаз Лавеса в системе Fe-Cr-Nb и интерметаллидов в системах Fe-Ce, Fe-Ce-Mn. Квантово-химическими расчетами получены оценки стабильности карбидов ниобия, каппа-карбида и интерметаллических соединений, а также термодинамические свойства вир-

туальных фаз, необходимые для расчётов с использованием физически обоснованной модели подрешеток.

В диссертационной работе приведены данные по разработанным методикам калориметрического эксперимента, с помощью которых проведены прецизионные измерения, а также сами результаты по энтальпиям образования ряда интерметаллидов, в частности – фаз Лавеса.

Рукопись диссертационной работы Хван А.В. построена из 10 глав. В первой главе (1) «Общая характеристика работы» приводятся обязательные для диссертационных работ разделы. В главе (2) «Обзор литературы», дано детальное рассмотрение современной информации о системах, образованных железом, углеродом и легирующими элементами. Глава (3) «Методика исследований» содержит сведения о деталях методики получения и термической обработки образцов, их идентификации, проведения калориметрических измерений по определению энтальпии образования веществ и исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Описание теоретических исследований содержит сведения о квантовохимических расчетах *ab initio* и расчетно-теоретических исследований с использованием термодинамических моделей. Следующие главы посвящены описанию исследований конкретных многокомпонентных систем (Fe-Mn-Nb-C-N-(V); Fe-Cr-Nb-C; Fe-Mn-Al-C), выполненных автором диссертационной работы. Каждая из этих глав содержит сведения о составе изученных образцов, их исследовании и заканчивается выводами по данной главе. Важную часть диссертации представляет глава 7, описывающая результаты построения многокомпонентной базы данных (включающей Fe, Mn, Cr, Al, Si, V, Nb, Ti, C и N) методом CALPHAD на основе систем с меньшим числом компонентов. Важно, что созданная база данных имеет потенциал развития путем уточнения моделей и дополнения данными по иным системам; более того, в настоящее время она уже инкорпорирована в крупнейшие международные базы данных для расчетов фазовых диаграмм. В главе 8 приведены результаты исследования системы Fe-Mn-Ce-C. Добавление редкоземельного элемента позволяет избежать

водородного охрупчивания. Детальное исследование фазовых превращений и термодинамических свойств церий содержащих соединений позволило уточнить составы соединений и областей гомогенности на фазовых диаграммах. В заключительной рукописи содержатся имеются «Результаты работы», «Выводы», «Список использованных литературных источников» (433 наименования) и объемное Приложение, в котором приведен текст использованного программного обеспечения.

Оценивая диссертационную работу в целом, необходимо отметить, что диссертационная работа Хван А.В. представляет собой удачное сочетание качественно выполненного эксперимента и термодинамического моделирования с более высокой прогнозирующей способностью, по сравнению с существующей. Выполненные исследования были представлены в статьях в высокорейтинговых журналах и доложены на конференциях высокого уровня. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

К содержанию диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

- 1) Известно, что при высоких температурах некоторые вещества могут испаряться. Например, для того, чтобы достичь требуемых составов образцов по марганцу авторы применяли избыток марганца 2,5 мас.% при синтезе. Думается, что в диссертации следовало привести данные по кривым ДТГ, чтобы показать отсутствие потери массы. Это важно для получения достоверных результатов при проведении экспериментов методом дифференциальной сканирующей калориметрии при температурах выше 1300 К.
- 2) Пункт 1 Заключений и Выводов совпадают.
- 3) На взгляд оппонента в разделе «IX Основные результаты работы» основное внимание уделено моделированию. Между тем, экспериментальные результаты, являющиеся основой любой обоснованной модели, отражены скупо.

- 4) В диссертации и автореферате встречаются неудачные подписи под рисунками. Например, подпись под рис.5.2 Автореферата «Фазовые диаграммы различных систем» слишком обща.
- 5) Некоторые использованные в рукописи обозначения не соответствуют рекомендованным ИЮПАК (в редакции 2014 года).
- 6) В работе встречаются грамматические ошибки.
- 7) В качестве частного замечания хочется отметить избыточное количество ссылок в Автореферате.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп.2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5,6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Хван Александра Вячеславовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

ГАВРИЧЕВ Константин Сергеевич

Контактные данные:

тел. +7(916)3306616), e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт об-
щей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Тел.: +7(495)9525782, e-mail: info@igic.ras.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного учрежде-
ния науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
К.С. Гавричева удостоверяю:

Дата: 16.11.2020



Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольный
отд. ИОНХ РАН

