

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Криклі Людмили Сергіївни* “**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОДВІЙНИХ І ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ ГАФНІЮ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ ГРУПИ ПЛАТИНИ**”, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Розробка сучасних технологій та створення нових матеріалів з прогнозованим комплексом властивостей базуються на результатах фундаментальних наукових досліджень. Важлива роль при цьому належить діаграмам стану, що визначають характер взаємодії компонентів системи, фазових рівноваг та фазових перетворень в широкому температурно-концентраційному інтервалі і є вкрай необхідною інформаційною базою для вчених-матеріалознавців та технологів. Властивості сплавів тісно пов'язані з їх хімічним та фазовим складом, термодинамічними властивостями фаз, перетвореннями яких вони зазнають при зміні складу та температури. Сплави гафнію з тугоплавкими металами групи Платини характеризуються високою жароміцністю, стійкістю до корозії, дії агресивних середовищ, високих температурно-механічних навантажень, здатністю до адсорбції водню тощо, що визначає широкий спектр їх практичного використання та необхідність детального дослідження характеру взаємодії компонентів та закономірностей сплавоутворення в широкому температурно-концентраційному інтервалі. В зв'язку з цим, дисертаційна робота Криклі Л.С., котра присвячена побудові діаграм стану подвійних Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os, Hf-Ir і потрійних Hf-Ru-Ir, Hf-Ru-Rh систем, встановленню закономірностей фізико-хімічної взаємодії компонентів і ролі факторів, сприятливих для утворення проміжних фаз певної стехіометрії та прогнозуванню особливостей фазових рівноваг у недосліджених четвертих системах гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини, є безперечно **актуальною**.

Проведені в роботі дослідження є досить складними в експериментальному відношенні і потребують від науковця високої професійної підготовки в області диференціального термічного аналізу, рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізу, дослідження мікроструктури сплавів, глибокого розуміння методів побудови діаграм стану, ізо- та полі термічних перерізів, характеру фазових рівноваг та фазових перетворень в багатокомпонентних системах при зміні складу та температури, коректної ідентифікації та опису структури фаз, аналізу та систематизації отриманих даних, тощо. Відразу зазначу, що дисертантка в повній мірі відповідає вказаним вимогам. Набір експериментальних методів та використаних підходів є достатнім для реалізації поставленої мети.

Наукова новизна отриманих в роботі результатів полягає у наступному:

- вперше проведено систематичне дослідження взаємодії компонентів в потрійних системах Hf-Ru-Ir, Hf-Ru-Rh у повному концентраційному інтервалі та побудовані проекції поверхонь ліквідусу та солідусу, діаграми

- плавкості, реакційні схеми, полі- та ізотермічні (для системи Hf-Ru-Ir) перерізи, детально проаналізовано характер та причини фазових рівноваг;
- побудовано уточнені діаграми стану подвійних систем Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os та Hf-Ir, встановлено склад, спосіб утворення і температури плавлення проміжних фаз на основі відповідних сполук, структурний тип деяких інтерметалідів, положення границь областей гомогенності фаз, температури нонваріантних рівноваг;
 - вперше здійснено прогноз будови діаграм стану четверних систем гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини при субсолідусних температурах стосовно можливих нонваріантних рівноваг в них і тетраедрації таких систем за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf, а також прогноз будови діаграм плавкості обмежуючих потрійних систем Ru-Os-Ir, Ru-Rh-Ir, Ru-Rh-Os і Rh-Os-Ir.

Достовірність отриманих результатів підтверджується, по-перше, сукупністю та достатністю взаємодоповнюючих експериментальних методів та фізико-хімічних підходів, використаних при дослідженні, аналізі, систематизації та узагальненні отриманих даних; по-друге, детальним аналізом похибок при вимірюванні температур фазових перетворень, розрахунку періодів кристалічних ґраток, використанням комп'ютерних програм при обробці рентгенограм та ідентифікації фаз; по-третє, узгодженістю отриманих даних з існуючими в літературі; в-четверте, публікаціями результатів проведеного дослідження в фахових зарубіжних та вітчизняних наукових виданнях, їх апробацією на наукових конференціях різного рівня; в-п'яте, коректністю, детальним аналізом та високим рівнем взаємоузгодженості отриманих експериментальних даних, побудованих діаграм стану, проєкцій поверхонь ліквідуса та солідуса, запропонованих схем фазових перетворень за участі рідкої та твердих фаз, їх логічністю, фізичною обґрунтованістю та відповідністю існуючим теоретичним уявленням.

Практична значимість отриманих результатів досить висока і визначається, в першу чергу, отриманим масивом достовірних даних про фазові рівноваги в подвійних Hf-Pn (Pn=Ru, Os, Rh, Ir) і потрійних Hf-Ru-Ir(Rh) системах в широкому температурно-концентраційному інтервалі, що є надійним довідниковим матеріалом та важливою інформаційною базою для розробки нових конструкційних функціональних матеріалів на основі досліджених систем.

Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, стислий зміст яких полягає в наступному.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету та завдання дослідження, сформульовано наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

В першому розділі представлено детальний огляд літературних даних про фазові рівноваги та будову діаграм стану подвійних систем Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os, Hf-Ir, Ru-Ir, Ru-Rh, наведені кристалографічні та термодинамічні характеристики ряду проміжних фаз, що існують в них, фізико-хімічні властивості та структуру гафнію та тугоплавких металів групи Платини, а також результати прогнозу фазових рівноваг в системі He-Ru-Rh при субсолідусних температурах. Обґрунтовано необхідність детального дослідження фазових рівноваг в повному концентраційному інтервалі та побудови діаграми стану подвійних Hf-Ru(Rh, Os, Ir) та потрійних Hf-Ru-Ir(Rh) систем.

В другому розділі детально описані методи приготування, контролю складу та термообробки зразків. Наведена коротка характеристика експериментальних методів та обладнання, використаних для дослідження фазового складу (рентгенофазовий аналіз), мікроструктури, складу фаз та евтектик (локальний рентгеноспектральний аналіз), вимірювання температур фазових перетворень (диференційний термічний аналіз, метод Пірані-Альтертума).

Аналіз матеріалу, наведеного в перших двох розділах дисертації, свідчить про високий фаховий рівень дисертантки, що проявляється у вмінні критично аналізувати та узагальнювати літературні дані, розумінні особливостей використаних експериментальних методів і можливостей їх застосування для вирішення поставлених в роботі завдань, обізнаністю з сучасним станом проблем в досліджуваній галузі.

В третьому розділі представлені результати дослідження фазових рівноваг та побудовані діаграми стану подвійних систем Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os, Hf-Ir. За результатами проведеного дослідження уточнено кількість, стехіометрія та температура плавлення проміжних фаз, границі області гомогенності твердих розчинів на основі компонентів та проміжних фаз, температуру нонваріантних перетворень тощо. Показано, що в усіх системах утворюється фаза на основі еквіатомної конгруентної сполуки із структурою типу CsCl (для високотемпературної модифікації HfIr це показано вперше), найширша область гомогенності якої при субсолідусних температурах характерна для системи Hf-Rh; фаза Лавеса із структурою типу $MgZn_2$ існує лише в системі Hf-Os, а фази структурного типу Ti_2Ni та $AuCu_3$ – в системах Hf-Rh і Hf-Ir; вказується на високу термічну стійкість та термодинамічну стабільність сполук HfRu, HfOs, HfOs₂ та HfIr₃.

В четвертому розділі представлені результати вперше проведеного дослідження фазових рівноваг в потрійних системах Hf-Ru-Ir Hf-Ru-Rh, які представлені у вигляді проекцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграм плавкості, реакційних схем, ряду політермічних та ізотермічних (2000, 1700 1350 та 1200⁰C) для системи з іридієм, перерізів. Зважаючи на існування неперервного ряду твердих розчинів (δ -фаза) між ізоструктурними сполуками HfRu та HfIr(Rh) проведена триангуляція систем за ізоконцентратою 50 %(ат.) Hf на дві підсистеми Hf-HfRu-HfIr(Rh) та Hf-HfRu-HfIr(Rh)-Ir(Rh) з їх

подальшим дослідженням. Встановлено, що в обох системах відсутні потрібні сполуки і фазові рівноваги при субсолідусних температурах формуються за участі твердих розчинів на основі компонентів, δ -фази та проміжних фаз на основі сполук, що існують в граничних бінарних системах. Окрім зазначеного, спільним для обох систем є наявність чотирьох нонваріантних чотирьохфазних рівноваг та десяти моноваріантних трифазних рівноваг. Отримані результати відзначаються високим рівнем коректності та фізичною обґрунтованістю проведеного аналізу та зроблених узагальнень.

В п'ятому розділі проаналізовано вплив розмірного фактору, електронної концентрації та будови атомів компонентів на формування інтерметалічних сполук певної стехіометрії в досліджених бінарних системах.

В шостому розділі, на основі узагальнення результатів проведеного дослідження, зроблено прогноз будови діаграм стану четверних систем гафнію з тугоплавкими металами групи Платини при субсолідусних температурах, запропоновано будову діаграм плавкості систем Ru-Os-Ir, Ru-Rh-Ir, Ru-Rh-Os, Rh-Os-Ir та висловлені припущення щодо характеру фазових рівноваг в споріднених четверних системах з цирконієм і титаном.

Зауваження по роботі.

1. Зважаючи на великий обсяг матеріалу, текст дисертації слід було б подати у більш узагальненому вигляді, акцентуючи увагу на спірних (по відношенню до літературних даних) та складних питаннях, що виникають при отриманні, інтерпретації та аналізі експериментальних даних.

2. Не зовсім вдалою є назва п'ятого розділу, в якому фактично проаналізована роль ряду факторів у формуванні інтерметалічних сполук певної стехіометрії в досліджених бінарних системах. При всій важливості розглянутих в цьому розділі питань важко робити конкретні висновки (узагальнення) через малу кількість даних.

3. В тексті дисертації зустрічаються помилки та описки: в Таблиці 1.1 (с.15) невірно вказана електронна будова атому Ir; в атомі Ir валентні електрони заповнюють не $6d$ -, а $5d$ -підрівень (с.20); на с.65 вказано, що сплав із вмістом 7% (ат.) Ru при температурі 1500°C є однофазним, що узгоджується з діаграмою стану (с.57, Рис.3.1) в той час як в Таблиці 3.1 (с.58) цей сплав після відпалу при 1500°C є трьохфазним; замість "...при термодинамічному оцінюванні" (с.105) краще "...при термодинамічному моделюванні"; в Таблиці 4.2 (с.126) невірно вказано склад вершини δ конодного трикутника фазової області $\delta+\gamma+\eta$; некоректність формулювання "... проміжні фаза на основі сполук Hf_2Ir і HfRh_3 (Ti_2Ni -тип γ -фаза)..." (с.229); повторюваність числового масиву в "Додаток В" на с.268.

Висловлені зауваження ніяким чином не впливають на загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи, новизну і достовірність висновків і її практичну цінність.

Загальна оцінка роботи. У цілому, дисертаційна робота Криклі Л.С. є ґрунтовним науковим дослідженням, яке присвячене побудові діаграм стану подвійних Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os, Hf-Ir і потрібних Hf-Ru-Ir, Hf-Ru-Rh систем, встановленню закономірностей фізико-хімічної взаємодії компонентів і ролі факторів, сприятливих для утворення проміжних фаз певної стехіометрії та

прогнозуванню особливостей фазових рівноваг у недосліджених четверних системах гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини. До найбільш вагомих результатів можна віднести наступні.

1. Високий рівень достовірності експериментальних даних, коректний та прискіпливий аналіз фазових рівноваг та фазових перетворень в досліджених системах. 2. Великий масив достовірної та фізично обґрунтованої експериментальної інформації відносно фазових рівноваг в подвійних системах Hf-Ru, Hf-Rh, Hf-Os, Hf-Ir, на основі якої побудовані уточнені діаграми стану. 3. Вперше досліджені фазові рівноваги в потрійних системах Hf-Ru-Ir та Hf-Ru-Rh з побудовою діаграм стану у вигляді проекцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграм плавкості, реакційних схем, ізо- та політермічних перерізів. 4. Узагальнення та систематизація даних стосовно діаграм стану систем Hf-Ru-Ir, Hf-Ru-Rh, прогноз будови діаграм стану четверних систем гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини.

Отримані результати та зроблені узагальнення і висновки є логічними, взаємоузгодженими та можуть бути використані при розробці нових конструкційних функціональних матеріалів на основі досліджених систем.

Результати роботи в повній мірі викладені в 12 статтях у фахових журналах та 10 тезах доповідей на наукових конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота **“ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОДВІЙНИХ І ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ ГАФНІЮ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ ГРУПИ ПЛАТИНИ”**, як за обсягом проведених досліджень, їх актуальністю та практичною значимістю, так і за рівнем інтерпретації, аналізу та узагальнення отриманих результатів, зроблених прогнозів та висновків, повністю відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 та 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затверджених постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 (із змінами) щодо кандидатських дисертацій, а її автор, *Крикля Людмила Сергіївна* заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

професор кафедри фізичної хімії

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка, доктор хім. наук, професор

Казіміров В. П.

Підпис д.х.н., професора Казімірова В.П. засвідчую.

Вчений секретар науково-дослідної частини

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка, к.ф.н., доцент



Крикуля Н.В.