

## ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Криклі Людмили Сергіївни** “Фазові рівноваги в подвійних і потрійних системах гафнію з тугоплавкими металами групи платини”, що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота **Криклі Людмили Сергіївни** присвячена дослідженню фазових рівноваг в подвійних Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir та потрійних Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh системах в повному інтервалі концентрацій. Оскільки сплави гафнію з тугоплавкими металами групи платини (Ru, Rh, Os, Ir) є перспективними для створення нових конструкційних жароміцних матеріалів, здатних тривалий час витримувати агресивне середовище, а також для виготовлення селективних каталізаторів, то тема рецензованої роботи є надзвичайно актуальною.

Структурно дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. В літературному огляді розглянуто фізико-хімічні властивості компонентів (Hf, Ru, Rh, Os, Ir), кристалографічні й термодинамічні характеристики проміжних фаз, що утворюються у системах Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir, будову діаграм стану цих систем та систем Ru–Ir і Ru–Rh, які є обмежувачами для відповідних потрійних систем Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh, а також сформульовано основні завдання експериментального дослідження для розв’язку поставленої перед автором мети.

В другому розділі описано методи приготування сплавів та викладено методику експерименту.

В третьому розділі викладено результати дослідження фазових рівноваг у подвійних системах Hf–Ru, Hf–Os, Hf–Rh, Hf–Ir та представлено їх діаграми стану. Показано, що спільним для всіх цих систем є конгруентне утворення фази на основі екваіомної сполуки зі структурою типу CsCl, яка в системах з рутенієм і осмієм стійка в усьому інтервалі температур, а з родієм та іридієм зазнає перетворення. Конгруентно утворюються також фази на основі сполук HfRh<sub>3</sub>, HfIr<sub>3</sub>, HfOs<sub>2</sub>, а інконгруентно — на основі сполук Hf<sub>2</sub>Rh, Hf<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub>, Hf<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>, Hf<sub>54</sub>Os<sub>17</sub>, Hf<sub>2</sub>Ir та Hf<sub>3</sub>Ir<sub>3</sub>. Зі зниженням температури в системах виникають твердофазні нонваріантні рівноваги у зв’язку з появою твердого розчину на основі α-гафнію, а в системах з родієм (іридієм) — ще й з утворенням δ'- і δ"-фаз, а також фази на основі сполуки Hf<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub> в системі Hf–Rh.

Четвертий розділ присвячено дослідженню фазових рівноваг в потрійних системах Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh та побудові їх діаграм стану, які представлено у вигляді проєкцій поверхонь солідусу і ліквідусу на концентраційний трикутник, діаграм плавкості, реакційних схем,

ізотермічних при 1350, 2000, 1700, 1200°C та політермічних за ізоконцентрами з 5 % (ат.) Ru, 10, 30, 70 % (ат.) Hf, 20 % (ат.) Ir розрізів для системи з іридієм і політермічних перерізів за променем Ru/Rh = 1 : 1 та ізоконцентрами з 10 % (ат.) Rh, 5 % (ат.) Ru, 10, 25, 33, 37,5, 70 і 80 % (ат.) Hf для системи з родієм. Встановлено, що в системах Hf–Ru–Ir(Rh) потрібні сполуки не утворюються, а в фазових рівновагах беруть участь тверді розчини на основі компонентів і проміжних фаз, які існують в обмежуваних системах. В обох системах при субсолідусних температурах утворюється неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними фазами складу HfRu і HfIr, HfRu і HfRh ( $\delta$ -фаза, CsCl-тип), що дає можливість триангулювати кожен з указаних систем за ізоконцентрацією 50 % (ат.) Hf на дві підсистеми. В цих системах спостерігаються високі взаємні розчинності платинових металів і розчинність рутенію в твердому розчині на основі сполук HfIr<sub>3</sub> і HfRh<sub>3</sub> ( $\epsilon$ -фаза, AuCu<sub>3</sub>-тип) та незначна розчинність гафнію в компонентів і бінарних сполуках. В обох системах реалізуються по чотири нонваріантні чотирифазні рівноваги за участю рідини, а в системі з родієм — ще й трифазна нонваріантна рівновага. Усі моноваріантні процеси в потрібній системі з іридієм спрямовані вглиб системи, а в системі з родієм два завершуються в системі Hf–Rh.

В п'ятому розділі проаналізовано металохімічні фактори, які сприяють утворенню інтерметалічних сполук певної стехіометрії в досліджених подвійних системах. Зазначено, що розміри атомів компонентів і електронна концентрація сполук мають важливе значення, однак визначальним фактором є будова атомів компонентів, зокрема, наявність принаймні в атомі одного з них вакантних орбіталей, необхідних для переходу електронів від атома іншого компонента для утворення більшої кількості зв'язків, що зумовлює стиснення атомів. У потрібних системах характер фазових рівноваг визначається термічно і термодинамічно стабільними фазами на основі сполук  $AB$  і  $AB_3$ , а протяжність областей гомогенності фаз залежить від розмірів атомів компонентів і будови їхніх атомів (здатністю до стиснення) та будови кристалічних ґраток компонентів і проміжних фаз.

В останньому, шостому, розділі автором здійснено прогноз будови четверних систем гафнію з тугоплавкими металами групи платини та висловлено припущення щодо будови таких систем з титаном і цирконієм, а також прогноз будови діаграм плавкості систем Ru–Os–Ir, Ru–Rh–Ir, Ru–Rh–Os і Rh–Os–Ir, які є обмежуваними для вказаних четверних систем. Утворення нових фаз в системах Hf(Ti, Zr)–Pn–Pn'–Pn" є малоімовірним. При субсолідусних температурах у системах може мати місце неперервний ряд твердих розчинів між фазами CsCl-типу на основі еквіатомних сполук ( $\delta$ -фаза), що уможливує їх повну тетраедрацію за ізоконцентрацією 50 % (ат.) Hf (Zr, Ti). Характер фазових рівноваг у четверних системах

визначатиметься найбільш стабільними фазами на основі сполук  $AB$ ,  $AB_3$  і фазами Лавеса  $AB_2$ , а протяжність областей гомогенності фаз — такими ж факторами, що й для потрійних систем.

Необхідно зауважити, що дисертаційна робота **Криклі Людмили Сергіївни** написана логічно, а отримані результати мають не тільки чисто фундаментальне, але й практичне значення. Результати дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах на основі гафнію та побудовані діаграми стану є надійним довідниковим матеріалом і становлять наукову базу для розробки нових конструкційних функціональних матеріалів із застосуванням сплавів гафнію з тугоплавкими металами групи платини. Експериментальні дані також можуть бути використані при дослідженні фізико-хімічної взаємодії компонентів в системах більш високого рангу складності.

Узагальнюючи можна сказати, що **Крикля Людмила Сергіївна** виконала значне за обсягом наукове дослідження, яке не містить суттєвих недоліків. Однак попри загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, все-таки до неї є ряд зауважень.

1. В дисертаційній роботі замість об'єкту дослідження” сформульовано об'єкти дослідження”, які фактично співпадають з назвою дисертації, тобто більше відповідають “предмету дослідження”. Об'єкт дослідження доцільніше було б сформулювати наступним чином: фізико-хімічна взаємодія в системах на основі гафнію.

2. Поліморфні модифікації елементів та хімічних сполук позначаються літерами грецького алфавіту, а не HfRh (h), HfRh (r). Навіть в літературному огляді не можна записувати величину стандартної ентальпії утворення як  $46,500 \pm 5,0$ .

3. Розділи 5 та 6 доцільно було об'єднати в один, оскільки останній розділ дуже малий за об'ємом, а за змістом він фактично продовжує попередній розділ, тільки до систем більшої складності. До розділу 2 висновки не потрібні.

4. Хоча дисертаційна робота оформлена надзвичайно охайно і написана грамотно, в ній зустрічаються невдалі вирази та русизми: *реагують з парами сірки; сумісна кристалізація*. Замість “більше 50 % (ат.)” краще писати “понад 50 % (ат.)”, а наявність невеликої області гомогенності в сполука краще записувати як  $HfIr_{1+\delta}$ ,  $Hf_5Ir_{3+\delta}$ , а не  $HfIr_{1+}$ ,  $Hf_5Ir_{3+}$ . В англійських джерелах списку літератури замість “*та ін.*” логічніше писати “*et al.*” а замість “*розчинність родію в твердому розчині на основі  $\alpha$ -Hf*” правильніше писати “*розчинність родію в  $\alpha$ -Hf*”.

Однак, вказані зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи **Криклі Людмили Сергіївни**, носять в основному дискусійний або доповнювальний характер і не знижують її високої наукової вартості. Аналіз змісту дисертації, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертації показав достатню ступінь обґрунтованості

наукових положень, висновків і рекомендацій та високу достовірність викладених експериментальних даних. Проведені експериментальні дослідження та теоретичні узагальнення свідчать про те, що дисертаційна робота є завершеним в межах поставленого завдання науковим дослідженням. Отримані експериментальні результати опубліковано в фахових виданнях надзвичайно високого рівня. Все це свідчить про те, що **Крикля Людмила Сергіївна** може на сучасному рівні розв'язувати достатньо складні наукові задачі, вміло поєднуючи хімічні та фізичні методи дослідження, а також правильно аналізувати та інтерпретувати отримані експериментальні результати і робити обґрунтовані висновки.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Фазові рівноваги в подвійних і потрійних системах гафнію з тугоплавкими металами групи платини” відповідає всім вимогам, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор **Крикля Людмила Сергіївна** без сумніву заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Автореферат дисертації та друковані роботи автора за темою дисертації повністю відображають її основний зміст.

Офіційний опонент,  
вчений секретар Інституту фізики  
напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,  
завідувач відділу фізичної хімії напівпровідників  
докт. хім. наук, професор

В.М.Томашик