

## В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу Водоп'янової Ганни Олександрівни “Термодинамічні властивості розплавів аморфоутворюючої системи Cu–Ni–Ti–Hf”, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

### *Актуальність теми*

Актуальність даної дисертаційної роботи, основна мета якої полягає в отриманні експериментальних даних про термодинамічні властивості розплавів чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf та обмежуваних трикомпонентних, проведенні їх аналізу і термодинамічного моделювання фазових рівноваг та перетворень, обумовлена наступним:

- Вказані потрійні системи та багатокомпонентні за їх участю представляють інтерес для пошуку перспективних складів для розробки матеріалів різного призначення, насамперед, об'ємно аморфізованих сплавів та нанокompозитних матеріалів.
- Використання CALPHAD-методу стало дієвим підходом для отримання інформації про фазові стани, рівноважні та метастабільні, і фазові перетворення у багатокомпонентних системах. Для розробки адекватних термодинамічних описів систем потрібні експериментальні дані по термодинаміці фаз. У цьому важлива роль адекватної моделі енергії Гіббса рідкої фази, так як це найбільш протяжна конденсована фаза в переважній більшості систем.
- Створення адекватного термодинамічного опису системи відкриває шлях не лише до розрахунку діаграм стану (тобто, фазових рівноваг), а і фазових перетворень та ряду кінетичних феноменів, включаючи здатність розплавів до аморфізації. Останнє знайшло гідне втілення у рецензованій роботі.

Отже, дана робота актуальна, поза всяким сумнівом. Дослідження виконані в рамках тем Донбаської державної машинобудівної академії, що фінансувалися за рахунок державних коштів, починаючи від 2012 р.

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел із 139 найменувань. Дисертація викладена на 254 сторінках, включає 77 рисунків, 27 таблиць і 4 додатки.

**Вступ** достатньо добре висвітлює актуальність теми, зв'язок роботи з науковими темами, мету і задачі дослідження, об'єкти, предмет та методи дослідження, наукову новизну отриманих результатів і їх практичну цінність, особистий внесок здобувача та інші питання.

**Перший розділ** подає аналіз літературних даних про термодинамічні функції змішування розплавів у системах Cu–Hf–Ni, Cu–Hf–Ti і Hf–Ni–Ti та

відповідних подвійних обмежуючих, а також дані про утворення аморфних сплавів, структуру фаз, фазові рівноваги та іншу супутню інформацію. Показано, що термодинамічні властивості розплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf не опубліковані; фазові рівноваги в цих системах досліджені не в повній мірі і термодинамічні описи для них відсутні. Показано, що сплави системи Cu–Ni–Ti–Hf перспективні для дослідження процесів аморфізації.

**У другому розділі** наведено методика калориметричних експериментів і загальний підхід до аналізу, опису та моделювання температурно-концентраційних залежностей надлишкових термодинамічних функцій змішування багатокомпонентних розплавів в рамках моделі ідеального асоційованого розчину.

**У третьому розділі** подані результати дослідження ентальпій змішування розплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf та Ni–Ti–Hf. Для цих систем описані термодинамічні функції змішування розплавів в рамках моделі асоційованого розчину, причому, не вводячи потрібні асоціати. Знайдено, що для надлишкових термодинамічних функцій змішування переважають від'ємні відхилення від ідеальної поведінки і що їх значення збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури.

**Четвертий розділ** присвячено отриманню термодинамічних моделей рідкої фази систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf та Cu–Hf–Ni–Ti в рамках моделі ідеальних асоційованих розчинів і розрахунку концентраційних меж існування областей розплавів з підвищеною здатністю до аморфізації за сумарним вмістом асоціатів. Встановлено, що уздовж всіх променів ізотерми  $\Delta_m G$  досягають мінімуму поблизу еквіатомного складу внаслідок великого внеску ідеальної складової енергії Гіббса.

**У п'ятому розділі** наведені результати застосування CALPHAD-методу для отримання термодинамічного опису потрібної системи Cu–Ti–Hf та моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf.

Дана дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження, яке **відповідає паспорту спеціальності 02.00.04** – фізична хімія. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у 7-ми статтях, які вийшли у наукових фахових виданнях, і пройшли достатню апробацію на наукових конференціях.

**Достовірність отриманих даних** забезпечена використанням сучасного дослідницького обладнання та надійної методики проведення експерименту. Ці дані пройшли перевірку шляхом їх порівняння з літературними і їх використанням в термодинамічному моделюванні з наступним співставленням результатів моделювання з великим масивом різномірних експериментальних даних. **Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків**, зроблених у роботі, базується на аналізі великого масиву даних і не викликає заперечень.

### ***Наукова новизна отриманих результатів:***

1. У даній дисертаційній роботі вперше експериментально досліджена ентальпія змішування для трикомпонентних розплавів систем Cu–Hf–Ni, Cu–Hf–Ti та Hf–Ni–Ti при 1873 К і зроблено аналіз отриманих результатів.
2. Уперше розраховано термодинамічні функції змішування у вказаних потрійних системах та в системі Cu–Hf–Ni–Ti в рамках моделі ідеальних асоційованих розчинів і встановлено, що від'ємні відхилення від ідеальності зростають за абсолютною величиною при зниженні температури до області склування.
3. Уперше для досліджених систем проведено теоретичну оцінку концентраційних меж існування областей розплавів з підвищеною здатністю до аморфізації за сумарним вмістом асоціатів.
4. Уперше розроблено термодинамічний опис потрійної системи Cu–Hf–Ti і розраховано діаграму стану та реакційну схему.
5. Уперше використано отриманий термодинамічний опис потрійної системи Cu–Hf–Ti і термодинамічні моделі фаз інших досліджених систем для розрахунку областей розплавів з підвищеною здатністю до аморфізації.

***Наукове та практичне значення роботи*** полягає в отриманні великого масиву термодинамічних даних для системи Cu–Hf–Ni–Ti та обмежувачих трикомпонентних для використання в базах термодинамічних та ін. даних і в довідникових виданнях. Це знайде застосування в роботах пошукового, наукового і прикладного характеру. Вже у самій роботі отриману термодинамічну інформацію використано для розрахунку діаграм стану та пошуку областей розплавів з підвищеною здатністю до аморфізації. Отримані результати становлять надійну базу даних для термодинамічного розрахунку багатоконпонентних систем, які включають досліджені, та для прогнозування областей складів розплавів з високою здатністю до аморфізації. Отримані результати можуть знайти застосування у підрозділах Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича, Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова, Науково-технологічного інституту сталі і сплавів та ін., де займаються дослідженнями фазових рівноваг та перетворень, аморфізованими та нанокмпозитними матеріалами тощо. Отримані наукові результати можна використати для оптимізації режимів пайки та зварювання мідних, титанових і нікелевих виробів, що може зацікавити Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона.

### ***Зауваження***

1. Ніяк не можна погодитися, що "область  $\alpha$ -фази знаходиться всередині області  $\beta$ -фази" (стор. 177). Насправді, до вмісту титану  $\sim 30\%$  (ат.) поверхня солідуса  $\alpha$ -фази знаходиться під поверхнею  $\beta$ -фази (а не всередині).
2. Викликає здивування та певні незручності порядок елементів в назвах систем і у формулах сполук та представленні складу – і не алфавітний, і не хімічний (наприклад, порядок за Петтіфором має послідовність Ti→Hf→Ni→Cu).

3. Твердження про те, що "розчинення титану в сполучі  $\text{CuHf}_2$  термічно стабілізує її, що призводить до утворення  $\gamma$ -фази з максимальною температурою плавлення 1644 К для сплаву  $\text{Cu}_{0,333}\text{Ti}_{0,076}\text{Hf}_{0,591}$ " (стор. 173), виглядає неточним. Хіба це не термодинамічна стабілізація? Адже особливості лінії солідуса твердого розчину  $(\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x})_2\text{Cu}$  обумовлені лише співвідношенням енергій Гіббса цього розчину у твердому і рідкому станах. Розплав складу  $(\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x})_2\text{Cu}$ , як слід очікувати із рис. 4.21 (стор. 135), найстабільніший при співрозмірному вмісті титану і гафнію, тобто, зростає при розчиненні титану в  $\text{Hf}_2\text{Cu}$ . А для складу  $\text{Cu}_{0,333}\text{Ti}_{0,076}\text{Hf}_{0,591}$  при 1644 К енергії Гіббса твердого і рідкого станів рівні.
4. Дисертація оформлена на високому рівні, суттєвих недоліків у її оформленні немає, але є ряд технічних зауважень: "дані по фазовим рівновагам" (стор. 163), "Сполуки ... утворюються по перитектичним реакціям" (стор. 167), "Температури ... сіми реакцій" (стор. 175), "приймає участь  $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ -фаза" (стор. 175) тощо.

Зроблені зауваження не зачіпають суті основних положень дисертаційної роботи та висновків і не применшують її вкладу у фізичну хімію та матеріалознавство. Отже, викладене вище дає підстави вважати, що дисертаційна робота Водоп'янової Ганни Олександрівни повністю відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а дисертантка заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04–фізична хімія.

Офіційний опонент  
завідувач відділу фізичної хімії неорганічних  
матеріалів Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, д.х.н., с.н.с.

08 лютого 2019 р.  
Підпис д.х.н. А. А. Бондаря

Учений Інституту  
канд. фіз.-мат. наук



*(Signature)*  
**ЗАСВІДЧУЮ**

А. А. Бондар

*(Signature)*  
В. В. Картузов