

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

Аморфні металічні матеріали, яким притаманний комплекс унікальних електрофізичних властивостей, корозійної стійкості та зносостійкості, поєднання високої міцності та пружності із достатньою легкістю тощо є надзвичайно перспективними матеріалами для сучасних високотехнологічних та наукомістких виробництв. Однак, на теперішній момент відсутні системні підходи до прогнозування того, які саме сплави і якого складу здатні до легкої аморфізації. Тож, розробка ефективних методів системного пошуку складів металічних сплавів, здатних до аморфізації швидким загартуванням та до об'ємної аморфізації, є вкрай важливим і актуальним завданням сучасної фізичної хімії. Тому робота Водоп'янової Г.О., присвячена розробці комплексного й системного термодинамічного підходу до прогнозування аморфоутворюючої здатності в сплавах багатоконпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf на основі широкого експериментального і модельного дослідження термодинамічних властивостей утворюючих цю систему трикомпонентних підсистем, становить значний як науковий, так і практичний інтерес і є, безперечно, **актуальною.**

Роботу виконано в лабораторії фізико-хімічних властивостей металічних розплавів Донбаської державної машинобудівної академії, вона є прямим продовженням і розвитком широко відомих і визнаних у світі наукових робіт групи під керівництвом професора Турчаніна М.А. Дослідження проводилось у відповідності із науковими програмами, планами та тематикою досліджень лабораторії згідно з темами «Термодинамічне дослідження взаємодії компонентів розплавів аморфоутворюючих систем та розвиток фундаментальних принципів створення аморфних сплавів» (2012–2014 рр., номер державної реєстрації 0112U001245); «Термодинамічне дослідження

багатокомпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів» (2015–2017 рр., 0115U003181) і «Багатокомпонентні розплави для створення високоентропійних сплавів: термодинамічні властивості, фазові рівноваги, фундаментальні принципи розробки» (2014–2019 рр., 0112U006709).

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 139 найменувань та додатків. Матеріали роботи викладено на 254 сторінках друкованого тексту.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дисертації та її актуальність, чітко сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну одержаних результатів та практичну цінність роботи, особистий внесок здобувача.

В *огляді літератури*, який викладено на 38 сторінках, достатньо повно відображено та проаналізовано сучасний стан досліджень термодинамічних властивостей та фазових рівноваг в граничних бінарних та трикомпонентних системах, що є складовими досліджуваної системи Cu–Ni–Ti–Hf. Також наведено дані про склади та температури кристалізації швидко загартованих аморфних сплавів у відповідних системах. Аналіз літературних даних дозволив автору визначити напрямки та основні завдання дисертаційної роботи.

У *другому розділі* наведено конструкцію високотемпературної калориметричної установки, методику проведення калориметричного експерименту, обробки та апроксимації його результатів, а також методику опису термодинамічних властивостей дво- та трикомпонентних систем із застосуванням моделі ідеального асоційованого розчину (MIAP).

У *третьому розділі* докладно розглянуто результати калориметричного визначення ентальпій змішування потрійних розплавів в системах Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf. Наведено концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування у всій області складів у формі рівнянь Редліха–Кістера–Муджіану, а також подано графічні зображення топології поверхні ентальпій змішування у концентраційному трикутнику. На основі аналізу величин ентальпій змішування у вивчених системах автором зроблено висновки про переважаючий вплив парних взаємодій на енергетику сплавоутворення трикомпонентних рідких розплавів.

У *четвертому розділі* наведено результати моделювання ентальпій змішування, а також надлишкових енергій, ентропій та теплоємностей змішування в чотирьох граничних потрійних системах, отримані в рамках

МІАР з використанням експериментальних даних з ентальпій змішування та параметрів, що характеризують набори асоціатів у відповідних граничних подвійних системах. У цьому ж розділі докладно проаналізовано змодельовані температурно-концентраційні залежності вказаних термодинамічних властивостей потрійних граничних систем, а також представлено параметри розробленої у даному дослідженні бази даних для опису термодинамічних властивостей розплавів перелічених систем. Подано і проаналізовано результати моделювання термодинамічних функцій змішування чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf. Розраховані в рамках МІАР склади асоційованих розчинів дозволили автору оцінити ступінь хімічного ближнього порядку розплавів та обґрунтовано спрогнозувати концентраційні інтервали аморфізації у обмежуючих трикомпонентних та у чотирикомпонентній системах. Важливим моментом є те, що порівняння спрогнозованих ділянок із складами фактично отриманих на теперішній час аморфних сплавів показало добре узгодження між ними.

У *п'ятому розділі* описано методику моделювання фазових рівноваг у рамках CALPHAD-методу та наведено термодинамічний опис потрійної системи Cu–Ti–Hf, за результатами якого побудовані ізотермічні та політермічні перерізи, а також проєкції поверхонь ліквідусу і солідусу фазової діаграми системи. Також у розділі наведено результати розрахунків різноманітних перерізів метастабільних фазових діаграм, що враховують фазову рівновагу між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами для трикомпонентних і чотирикомпонентної Cu–Ni–Ti–Hf систем. Виконано прогнозування концентраційних ділянок аморфізації швидкозагартованих та об'ємних аморфних сплавів. В якості границь ділянки можливої аморфізації було обрано термодинамічну межу бездифузійної кристалізації рівноважних твердих розчинів у системі за імовірної температури склування для швидкозагартованих сплавів, та положення ліній метастабільного ліквідусу за вірогідної температури склування для об'ємних аморфних сплавів.

Слід окремо зазначити, що *безумовним сильним моментом* виконаного у роботі прогнозування є співпадіння концентраційних ділянок аморфізації для швидкозагартованих сплавів, оцінених двома різними методами, а саме: через ступінь хімічного ближнього порядку, визначений в рамках МІАР, та за допомогою розрахунку метастабільних фазових діаграм в

рамках CALPHAD методу. Запропоновані в роботі підходи для оцінки концентраційних інтервалів аморфізації є цікавими і перспективними. Справедливість їх підтверджується також тим, що склади отриманих практично аморфних сплавів потрапляють в концентраційні межі, визначені з теоретичних міркувань. Okремо слід відзначити вдало підібрану автором форму візуалізації результатів обрахунків та моделювання в трикомпонентних і, особливо, чотирикомпонентній системах, що значно полегшує інтерпретацію та розуміння обговорюваних положень.

Підсумовуючи, слід сказати, що в дисертаційному дослідженні ретельно виконано великий обсяг експериментальної роботи та модельних розрахунків високого ступеню складності, здійснених із використанням сучасних програмних пакетів. Проведення таких досліджень свідчить про **високу кваліфікацію** дисертанта і **високий науковий рівень роботи** в цілому. **Достовірність** отриманих в роботі результатів і **обґрунтованість** наукових положень дисертації забезпечуються поєднанням широкого експериментального калориметричного дослідження, виконаного на сучасному, надійному й відповідним чином атестованому обладнанні, та моделювання, проведеного із застосуванням потужних програмних пакетів на основі розроблених баз даних, що включають в себе повний обсяг наявної на теперішній час термодинамічної інформації для досліджених систем.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що *вперше* експериментально досліджено ентальпії сплавоутворення в трикомпонентних системах Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf, зроблено відповідні висновки про взаємодію компонентів сплавів. На базі визначених експериментально величин із застосуванням МІАР *вперше* проведено моделювання температурно-концентраційної залежності всіх основних термодинамічних функцій розплавів зазначених трикомпонентних систем, *вперше* розроблено базу самоузгоджених параметрів для розрахунку термодинамічних функцій змішування чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf та проведено відповідний розрахунок. *Вперше* здійснено повний термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf в рамках CALPHAD методу, побудовано ізотермічні та політермічні перерізи, а також проекції ліквідусу та солідусу відповідної фазової діаграми. На основі кількісної оцінки ступеню ближнього хімічного порядку в розплавах аморфоутворюючих трикомпонентних систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf та чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–

Hf *вперше* на основі системного підходу запропоновано імовірні межі концентраційних ділянок аморфізації для відповідних сплавів. *Вперше* проведено також системне прогнозування ділянок аморфізації у зазначених системах із застосуванням CALPHAD методу та побудовою діаграм метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів. Продемонстровано високий ступінь узгодження між двома різними методами прогнозування.

Слід підкреслити безсумнівну **практичну значимість** отриманих результатів, яка обумовлена, в першу чергу, великою кількістю отриманої в роботі достовірної термодинамічної інформації для багатоконпонентних аморфоутворюючих систем. Ця інформація узагальнена і представлена у вигляді розроблених термодинамічних баз самоузгоджених параметрів для досліджених систем, і вона може активно використовуватися широким колом фахівців у галузях фізичної хімії, сучасного фізико-хімічного матеріалознавства, тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних процесів тощо. Запропонований в роботі метод прогнозування концентраційних ділянок аморфізації може бути використаний для пошуку і розробки нових перспективних у технологічному відношенні аморфних металічних матеріалів.

Основні результати дисертації з **достатньою повнотою** викладено у 7 статтях у провідних фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях. Дисертація пройшла достатню апробацію на чотирьох міжнародних конференціях. Автореферат **повністю відображає** сутність і результати дисертаційного дослідження.

Дисертаційна робота та автореферат **оформлені належним чином і відповідають вимогам** державних стандартів і МОН України. Матеріал дисертації викладено ясно і послідовно, ретельно оформлено, ілюстрації виконано на належному рівні.

Разом з тим, до змісту і до стилю викладення дисертаційної роботи є деякі **зауваження**, а саме:

1. У формулі (3.7) (стор.97 рукопису), яка описує інтегральну ентальпію змішування в системі Cu–Ti–Hf перед потрійним термом, скоріше за все, повинен стояти знак «+», а не «-».
2. Для потрійної системи Cu–Ti–Hf на рис.4.3 (стор.111) наведено порівняння ізоліній ентальпій змішування, отриманих експериментально

та розрахованих за моделлю ІАР. При цьому експериментальні ізолінії не відповідають тим самим експериментальним ізолініям з рисунку 3.8.

3. Стосовно наведеного на рис.4.1 (стор.108) зіставлення експериментально отриманих та розрахованих за моделлю ІАР значень ентальпій змішування в потрійній системі Cu–Ni–Hf: виникає враження, що ці величини недостатньо узгоджуються одна з одною. Можливо, при описі цієї системи краще було б врахувати певний внесок потрійної взаємодії компонентів, як це було зроблено у випадку системи Ni–Ti–Hf?
4. Прогнозування концентраційних інтервалів утворення об'ємних аморфних сплавів (розділ 5) видається занадто оптимістичним. По-перше, внаслідок достатньо пологого ходу кривих метастабільного ліквідусу в більшості випадків межі прогнозованих інтервалів об'ємної аморфізації можуть суттєво змінюватись залежно від обраної для прогнозування температури, при тому що точні температури склування наперед невідомі. По-друге, існування на метастабільній діаграмі області стабільності переохолодженої рідини відносно граничних твердих розчинів може бути необхідною, але недостатньою умовою для утворення об'ємних аморфних сплавів. При обговоренні цього питання, можливо, варто було б спробувати пояснити, чому при значно менших, ніж для швидкозагартованих сплавів, швидкостях охолодження не встигають кристалізуватися проміжні достатньо стійкі сполуки, які структурні особливості рідкої та твердих фаз, а також інші фактори можуть сприяти цьому.
5. Зауваження щодо стилю викладення матеріалу: іноді зустрічаються поодинокі невдалі вислови на кшталт «з'єднання» замість «сполуки», «становище» замість «розташування» або «мольна доля» замість «мольна частка».

Висловлені зауваження жодним чином не знижують загальну високу позитивну оцінку дисертаційної роботи.

На основі усього вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Г.О. Водоп'янової є *закінченим науковим дослідженням, в якому отримано нові науково обґрунтовані експериментальні та теоретичні результати, що у сукупності є суттєвими для розвитку фізичної хімії металічних матеріалів*. За своєю актуальністю, науковою новизною, обсягом отриманих здобувачем результатів, глибиною їх осмислення та обговорення, а також якістю

оформлення роботи **Водоп'янової Ганни Олександрівни** повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладеним у «Порядку присудження наукових ступенів» (затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів № 656 від 19 серпня 2015 року, № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року), а її автор **Водоп'янова Ганна Олександрівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
доцент кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
кандидат хімічних наук, доцент



Н.І. Усенко

