

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
«Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та
властивості фаз»
здобувачки ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 102 «Хімія»
Зінько Ліани Андріївни

1. Актуальність теми дисертації

Області використання інтерметалідів і сплавів металів надзвичайно широкі через велику різноманітність їхніх фізичних і хімічних властивостей. Сполуки на основі $5d$ -елементів є перспективними у створенні нових високощільних металічних матеріалів. Сплави, що містять гафній, використовують для виготовлення турбореактивних двигунів, ракет і супутників. Гафній використовують і як легуючу добавку до спеціальних сплавів. Він покращує механічні властивості, підвищує пластичність, твердість та корозійну стійкість сплавів. Реній відіграє унікальну роль в каталітичних процесах, зокрема, при крекінгу нафти. Основними властивостями цього металу є пластичність, тугоплавкість, міцність, стійкість до корозії та окиснення, добра зварюваність. Жароміцні сплави на основі алюмінію зумовлюють значний інтерес для авіаційної та аерокосмічної техніки внаслідок високої стабільності. Використовують алюмініди, а також силіциди, і як захисні покриття під час гарячої деформації та термічної обробки хімічно активних металів.

Дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури фаз у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si} дасть можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів цих систем, а також сприятиме прогнозу взаємодії в споріднених системах, утворення нових сполук з метою подальшої розробки функціональних матеріалів.

Тему дисертації затверджено Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 43/12 від 06.12.2017 р.).

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за темами: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення», номер державної реєстрації 0118U003609, «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів», номер державної реєстрації 0121U109766. Здобувачка виконувала експериментальні роботи, пов'язані із синтезом, мікроструктурним, рентгенофазовим, рентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану систем, визначенням кристалічних структур фаз і вимірюванням їхніх хімічних і фізичних властивостей.

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р. Є. Пошук та аналіз літературних відомостей, експериментальні роботи з сплавлення та термічної обробки зразків у системах Hf-Re-{Al, Si}, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем, встановлення кристалічних структур сполук, дослідження твердості зразків здійснено здобувачкою самостійно. Мікроструктурні дослідження проведено разом з н.сп. Корданом В. М. і м.н.сп. Мацелко О. В. Частину досліджень кристалічних структур методом порошку проведено разом з пр.н.сп. Демченком П. Ю. і зав.лаб. Ничипорук Г. П. Вимірювання електрокінетичних властивостей виконано разом з ст.н.сп. Горинем А. М. Електрохімічне гідрування проведено разом з н.сп. Корданом В. М. Отримані результати та сформульовані висновки обговорено спільно з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р. Є.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором вирішень, висновків, рекомендацій

Основні результати, отримані в ході виконання роботи, відповідають меті та завданню дисертації. Наукові положення, результати та висновки, які сформульовані в роботі, впорядковані та представлені у відповідних розділах дисертації, є добре обґрунтованими.

Сплави синтезовано та досліджено з використанням комплексу сучасних експериментальних методів: електродугове сплавлення, рентгенівський фазовий та мікроструктурний аналізи, локальний рентгеноспектральний аналіз (скануючі електронні мікроскопи Tescan Vega 3 LMU, оснащений детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20, PEMMA-102-02, оснащений спектрометром ЕДАР), рентгеноструктурний аналіз методом порошку (дифрактометри ДРОН-2.0М і STOE Stadi P), електрохімічне гідрування (двохелектродні моделі Swagelok-cell), розрахунок електронної структури, визначення термо-е.р.с. і питомого електроопору, вимірювання мікротвердості методом Віккерса (твердомір NOVOTEST TC-MKB).

Основні наукові результати дисертації опубліковано у фахових наукових виданнях, в тому числі міжнародних, що належать до кuartилів Q3 та Q4 за класифікацією «SCImago Journal and Country Rank» (Scopus). Апробацію результатів здійснено на міжнародних і всеукраїнських конференціях, обговорено на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії та звітних конференціях Львівського університету.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Hf-Re-{Al, Si} при 1000 °С у повному концентраційному інтервалі та визначено кристалічні структури сполук, що утворюються у цих системах. Встановлено області гомогенності протяжних твердих розчинів зі структурою

типу MgZn_2 ($\text{HfRe}_{2-0,88}\text{Al}_{0-1,12}$, $\text{HfRe}_{0-0,26}\text{Al}_{2-1,74}$, $\text{HfRe}_{2-1,5}\text{Si}_{0-0,5}$). Встановлено існування при 1000 °С одного тернарного алюмініду ($\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$) та трьох тернарних силіцидів (HfReSi_2 , HfReSi , $\text{Hf}_{10,26}\text{Re}_{2,74}\text{Si}$). Виміряно мікротвердість зразків з різним вмістом компонентів і встановлено, що її значення зростає зі збільшенням вмісту ренію. Виконано розрахунки функції розподілу електронної густини для сполук HfRe_2 і HfAl_2 та гіпотетичної фази $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$, що вказали на металічний тип провідності, і визначено вплив вмісту *p*-елемента (Al чи Si) на характер температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. та електроопору фаз зі структурою типу MgZn_2 . Показано, що електродні матеріали на основі зразків системи Hf–Re–Al ($\text{Hf}_{64}\text{Re}_{29}\text{Al}_7$, $\text{Hf}_{32}\text{Re}_{53}\text{Al}_{15}$, $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{15}\text{Al}_{55}$, $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{10}\text{Al}_{60}$), а також сплав $\text{Hf}_{33}\text{Re}_{57}\text{Si}_{10}$ піддаються циклічному електрохімічному гідруванню/дегідруванню.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

6.1. Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Zinko, L.**; Matselko, O.; Kordan, V.; Nychporuk, G.; Gladyshevskii, R. Interaction of the components in the system Hf–Re–Si. *Chem. Met. Alloys* **2019**, 12 (3/4), 88–92. (Особистий внесок здобувачки: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу і підготовка статті до друку).

2. **Зінько, Л.** Кристалічна структура та електрохімічне гідрування фаз $\text{HfRe}_{2-x}\text{Al}_x$. *Chem. Met. Alloys* **2021**, 14 (3/4), 64–68.

6.2. Публікації у наукових періодичних виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection:

1. **Зінько, Л.**; Ничипорук, Г.; Гладишевський, Р. Система Hf–Re–Si при 1000 °С. *Питання хімії та хімічної технології* **2023**, 3 (3), 72–76 (Q3). (Особистий внесок здобувачки: аналіз літературних відомостей, проведення експериментальних досліджень (синтез зразків, одержання масивів дифракційних даних, виготовлення шліфів), побудова ізотермічного перерізу діаграми стану і підготовка статті до друку).

2. **Zinko, L.**; Nychporuk, G.; Matselko, O.; Gladyshevskii, R. Ternary system Hf–Re–Al at 1000 °C. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, 24 (2), 361–366 (Q4). (Особистий внесок здобувачки: аналіз літературних відомостей, проведення експериментальних досліджень (синтез зразків, одержання масивів дифракційних даних, виготовлення шліфів), інтерпретація одержаних результатів і підготовка статті до друку).

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо

1. **Zinko, L.**; Matselko, O.; Nychporuk, G.; Gladyshevskii, R. A new hexagonal phase in the Hf–Al–Re system. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 103 (очна участь, стендова доповідь).

2. **Zinko, L.**; Matselko, O.; Nychporuk, G.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the $\text{Hf}_5\text{Re}_{1.36}\text{Al}_{2.64}$ compound. Coll. Abstr. 22 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Wroclaw, Poland, April 12–15, 2021; p. 139 (*дистанційна участь, стендова доповідь*).
3. **Зінько, Л.**; Мацелко, О.; Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Взаємодія компонентів у системі Hf–Re–Al. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, Україна, 31 травня – 2 червня 2021; с. Н25 (*очна участь, стендова доповідь*).
4. **Zinko, L.**; Nychporuk, G.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. The Hf–Re–Si system. Coll. Abstr. 23 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Bordeaux, France, June 14–17, 2022; p. 126 (*очна участь, стендова доповідь*).
5. **Зінько, Л.**; Кордан, В.; Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Електрохімічне гідрування сплаву $\text{Hf}_{0.64}\text{Re}_{0.29}\text{Al}_{0.07}$. Зб. наук. праць XIX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, Львів, Україна, 29–31 травня 2023; с. Н22 (*очна участь, стендова доповідь*).
6. **Зінько, Л.**; Ничипорук, Г.; Горинь, А.; Гладішевський, Р. Електротранспортні властивості фази $\text{HfRe}_{0.4}\text{Al}_{1.6}$. Матеріали III Міжнародної наукової конференції “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”, Луцьк, Україна, 1–3 червня 2023; с. 35 (*дистанційна участь, стендова доповідь*).
7. **Zinko, L.**; Nychporuk, G.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Crystal structure and electrochemical hydrogenation of the $\text{HfRe}_{1.78}\text{Si}_{0.22}$ phase. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 46 (*очна участь, стендова доповідь*).

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Дослідження має наукове значення завдяки важливим результатам з синтезу сплавів потрібних систем Hf–Re–{Al, Si}, встановлення фазових рівноваг при 1000 °С, визначення кристалічної структури тернарних сполук, які в них утворюються, та вимірювання їхніх окремих хімічних і фізичних властивостей.

За результатами роботи запропоновано практичне застосування деяких інтерметалічних сполук. Отримана інформація збагачує та розширює теоретичне та практичне розуміння неорганічної хімії та матеріалознавства. Ці відомості можна використовувати у навчальних і довідкових матеріалах, а також у курсах для студентів природничих напрямів у закладах вищої освіти.

Результати дослідження сплавів систем Hf–Re–{Al, Si} можна включити в лекційний курс і лабораторний практикум дисциплін «Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук», «Металознавство», «Вибрані розділи кристалохімії неорганічних сполук» та «Визначення електронної структури», які викладають на кафедрі неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка.

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі, де вони можуть бути застосовані

Отримані експериментальні дані про характер взаємодії компонентів у системах Hf–Re–{Al, Si}, структури та властивості фаз, що утворюються в цих системах, є важливими для неорганічного матеріалознавства. Результати можна використати як довідниковий матеріал для прогнозування діаграм стану систем та структури нових інтерметалідів. Діаграми стану будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database (США, Швейцарія, Японія). Кристалографічні параметри тернарних фаз поповнять базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія).

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

Дисертацію заслухано та обговорено на розширеному фаховому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 4/10 від 20 жовтня 2023 року). Під час обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висловлено.

Дисертаційна робота Зінько Ліани Андріївни «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» є завершеною науковою працею у межах поставлених завдань, в якій встановлено характер взаємодії компонентів у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si}, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем (1000 °С), визначено параметри кристалічної структури та механічні, електротранспортні, електрохімічні властивості тернарних фаз.

Основні результати роботи відображено у 4 наукових статтях, 2 з яких опубліковано у наукових фахових виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази даних Scopus (належать до третього (Q3) та четвертого (Q4) квантилів відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank), а також у тезах 7 доповідей на конференціях (5 міжнародних). Публікації повною мірою відображають основний зміст і наукові результати дисертаційної роботи.

Можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота Зінько Л. А. «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 з наступними змінами.

2. Дисертація відповідає спеціальності 102 «Хімія» (галузь знань 10 «Природничі науки»).

3. Наукові праці Зінько Ліани Андріївни, опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п.п. 8-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 з наступними змінами.

4. Дисертація «Системи Hf-Re-{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» Зінько Ліани Андріївни рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Головуючий на засіданні фахового семінару,
доктор хімічних наук, професор



Володимир ПАВЛЮК

20.10.2023 р.

Підпис професора Володимира Павлюка засвідчую.

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доцент



Ольга КРАВОВЕЦЬКА