

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Зінько Ліани Андріївни

“Системи Hf-Re-{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз”,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність тематики дослідження

Фундаментальною основою для пошуку нових функціональних матеріалів є дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних металічних системах, умов утворення, кристалічної структури та властивостей інтерметалічних сполук. Сполуки на основі *5d*-елементів уже активно застосовують в різних галузях промисловості. Металічний гафній та його сплави використовують в ядерній енергетиці, ракетобудуванні, як легуючу добавку до спеціальних сплавів. Реній застосовують у ядерній галузі, медицині, каталітичних процесах, вакуумній техніці з огляду на високу пластичність, тугоплавкість, міцність. Жароміцні алюмініди та сплави на їхній основі зумовлюють значний інтерес для авіаційної та аерокосмічної техніки внаслідок високої стабільності. Крім того, перспективним є використання надтвердих сплавів, зокрема, карбідів та силіцидів *d*-елементів, що мають надзвичайно високу температуру плавлення і твердість, яка не знижується під час нагрівання. Тому дисертаційна робота Зінько Л. А., присвячена дослідженню взаємодії гафнію з ренієм та *p*-елементами (Al, Si), визначенню областей гомогенності, кристалічної та електронної структури проміжних інтерметалічних фаз, здійсненню їхнього кристалохімічного аналізу та визначенню параметрів їхніх електрохімічних, механічних і електротранспортних властивостей, є, безумовно, актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота є частиною систематичних досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і виконана у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних тем: “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.

Наукова новизна одержаних результатів

За результатами виконання дисертаційної роботи Зінько Л.А. вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Hf–Re–{Al, Si} при 1000 °C у повному інтервалі концентрацій, визначено кристалічні структури сполук, що утворюються у цих системах, та встановлено області гомогенності протяжних твердих розчинів зі структурою типу MgZn₂ (HfRe_{2-0,9}Al_{0-1,1}, HfRe_{0-0,3}Al_{2-1,7}, HfRe_{2-1,5}Si_{0-0,5}). Виміряно мікротвердість зразків з різним вмістом компонентів і встановлено вплив вмісту ренію на збільшення її величини. Виконані розрахунки функції розподілу електронної густини для сполук HfRe₂, HfAl₂ та гіпотетичної фази Hf(Re_{0,5}Al_{0,5})₂ засвідчили металічний тип провідності та вплив вмісту *p*-елемента (Al чи Si) на характер температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. та питомого електроопору фаз зі структурою MgZn₂. Досліджено електродні матеріали на основі зразків системи Hf–Re–Al (Hf₆₄Re₂₉Al₇, Hf₃₂Re₅₃Al₁₅, Hf₃₀Re₁₅Al₅₅, Hf₃₀Re₁₀Al₆₀) і сплаву Hf₃₃Re₅₇Si₁₀, що піддаються циклічному електрохімічному гідруванню/дегідруванню. За отриманими експериментальними результатами встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах та здійснено порівняльний аналіз зі спорідненими системами, виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані експериментальні результати дисертаційної роботи Зінько Л. А. про характер взаємодії компонентів у системах Hf–Re–{Al, Si}, структури та властивості фаз, що утворюються в цих системах, є важливими для неорганічного матеріалознавства та дозволяють прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах з метою пошуку та розробки нових функціональних матеріалів. 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).

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Зінько Л.А. викладена на 142 сторінках друкованого

тексту і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів (в тому числі 44 таблиці та 71 рисунок), висновків, переліку використаних літературних джерел (118 найменувань) та трьох додатків, один з яких містить список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, зазначено об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, показано зв'язок роботи з науковими темами, вказано кількість публікацій та апробацію результатів дослідження.

У **першому розділі** приведено літературні відомості про подвійні системи Hf–{Al, Si, Re}, Re–{Al, Si}, наведено відповідні діаграми стану та кристалографічні параметри бінарних сполук, а також представлено аналіз споріднених потрійних систем {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{B, Al, Ga, In}, {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{C, Si, Ge, Sn, Pb}. Здійснено аналіз та систематизацію літературних відомостей.

У **другому розділі** описано вихідні матеріали, методи синтезу та дослідження зразків, принципи розрахунку електронної структури, використані у роботі.

У **третьому розділі** дисертації приведені отримані результати дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Hf–Re–{Al, Si} при 1000°C, кристалічні структури тернарних сполук і твердих розчинів $\text{HfRe}_{2-x}(\text{Al, Si})_x$, $\text{HfAl}_{2-x}\text{Re}_x$ на основі бінарних сполук HfRe_2 , HfAl_2 зі структурою фаз Лавеса; результати вимірювання мікротвердості зразків систем Hf–Re–Al і Hf–Re–Si; електронна структура фаз $\text{HfRe}_{2-x}\text{Al}_x$; результати вимірювання електротранспортних властивостей фаз $\text{HfRe}_{2-x}\text{M}_x$ (M=Al, Si); дані електрохімічного гідрування сплаву $\text{Hf}_{64}\text{Re}_{29}\text{Al}_{17}$, зразків твердих розчинів $\text{HfRe}_{2-x}\text{Al}_x$, фази $\text{HfRe}_{1,78}\text{Si}_{0,22}$.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si}, розглянуто кристалохімічні закономірності досліджених сполук та взаємозв'язки між структурами тернарних сполук систем Hf–Re–{Al, Si}, а також особливості електрохімічного гідрування фаз Лавеса.

У **висновках** дисертації приведено основні результати, які висвітлюють наукову новизну виконаного дослідження.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих в роботі

Під час виконання роботи здобувачем Зінько Л.А. проведено ґрунтовний аналіз літературних відомостей та сучасного стану проблеми за тематикою досліджень, здійснено порівняльний аналіз отриманих результатів з літературними відомостями. Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи, повністю відповідають меті та завданням дисертації. Наукові положення, експериментальні результати та коректно сформульовані висновки, які представлені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими.

Достовірність отриманих результатів та відповідних висновків, представлених у роботі, забезпечена використанням низки різноманітних методів наукових досліджень, сучасного обладнання та фахового програмного забезпечення.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у фахових наукових виданнях, представлено на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, обговорено на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії та щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка, що підтверджує їхню достовірність.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні наукові результати дисертаційної роботи Зінько Л.А. опубліковані у 4 наукових статтях (2 статті в міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus), а також у тезах 7 доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Системи Hf-Re-{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз” та наукових публікаціях Зінько Л.А. відсутні порушення академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У Розділі 1 “Літературний огляд” варто було б привести відомості про електрохімічні та електротранспортні властивості інтерметалідів досліджуваних або споріднених систем, що дозволило б провести

- порівняльний аналіз отриманих результатів, які приведені в Розділі 4 “Результати експерименту. Електрохімічні властивості зразків. Електрокінетичні властивості фаз $\text{HfRe}_{2-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Si}$)”.
- В дисертаційній роботі при описі синтезу зразків не пояснено, яким чином експериментально визначали оптимальний час відпалу (стор. 45) і чи достатньо було тижневого відпалу сплавів систем $\text{Hf-Re-}\{\text{Al}, \text{Si}\}$ для досягнення повної гомогенізації сплавів.
 - Згідно діаграми стану подвійної системи Re-Al (рис. 1.4, ст. 25) сполука Re_2Al утворюється при стехіометричному складі. На діаграмі фазових рівноваг системи Hf-Re-Al (рис. 3.3) для сполуки Re_2Al зображено невелику область гомогенності, проте не зазначено, на основі яких даних визначено величину цієї області гомогенності.
 - При описі діаграми фазових рівноваг системи Hf-Re-Al (рис. 3.3) варто було б пояснити відсутність бінарної сполуки ReAl , яка згідно діаграми стану системи Re-Al (рис. 1.4, ст. 25) існує до температури 1050°C .
 - В таблиці 3.4 (Розділ 3.1.2, “Система Hf-Re-Si ”) зазначено, що зразок № 7 містить дві фази, одна з яких відповідає сполуці HfReSi . Однак, склад сполуки за даними ЕДРС ($\text{Hf}_{48,3}\text{Re}_{23,6}\text{Si}_{28,0}$) значною мірою відрізняється від стехіометрії сполуки HfReSi .
 - При описі діаграми фазових рівноваг системи Hf-Re-Si (Розділ 3.1.2, рис. 3.6) варто було б пояснити відсутність бінарної сполуки Hf_3Si_2 , яка, згідно діаграми стану системи Hf-Si (рис. 1.3, ст. 24), існує в широкому температурному інтервалі та утворення бінарної сполуки Hf_5Si_3 , яка стабільна вище температури 1718°C .
 - Згідно виконаного уточнення кристалічної структури для сполуки $\text{Hf}_9\text{Re}_4\text{Si}$ визначено склад $\text{Hf}_{10,26}\text{Re}_{2,74}\text{Si}$. Варто було б провести порівняння відхилення від складу $\text{Hf}_9\text{Re}_4\text{Si}$ з літературними відомостями з огляду на різні температури гомогенізаційного відпалювання чи методи синтезу.
 - Рис. 3.11 *a* (ст. 66) містить СЕМ зображення зразка $\text{Hf}_{55,5}\text{Re}_{14}\text{Al}_{30,5}$, яке вказує на присутність зерен 2-х фаз, тоді як на дифрактограмі відповідного зразка (рис. 3,9, ст.65) присутні чотири фази.
 - За результатами вимірювання мікротвердості зразків систем $\text{Hf-Re-}\{\text{Al}, \text{Si}\}$ зазначено, що величина мікротвердості зростає при збільшенні вмісту ренію (Розділ 3.3). Варто було б провести порівняння отриманих результатів з величиною мікротвердості окремих елементів.

Наведені зауваження і побажання не є суттєвими, не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Зінько Ліани Андріївни “Системи Hf-Re-{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз”, подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на вивчення фізико-хімічної взаємодії гафнію з ренієм, алюмінієм і силіцієм, визначення кристалічної структури та встановлення областей гомогенності тернарних фаз, проведення їхнього кристалохімічного аналізу, обчислення електронної структури, вимірювання електрохімічних, механічних, електрокінетичних властивостей як основи пошуку нових перспективних матеріалів. Робота оформлена українською мовою з використанням фахової наукової термінології, матеріал подано в логічній послідовності. Робота містить низку нових, актуальних та достовірних результатів. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною та обсягом результатів 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” (з наступними змінами) та “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 № 44 від 12.01.2022 р., а її автор, Зінько Ліана Андріївна, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, старший дослідник,
провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Любов РОМАКА