

До разової спеціалізованої ради ДФ 35.051.129  
у Львівському національному університеті  
імені Івана Франка  
м. Львів, вул. Університетська, 1

## 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.* Важливим завданням неорганічної хімії, хімії твердого тіла та матеріалознавства є синтез та дослідження складу, структури та властивостей нових сполук, в тому числі інтерметалідів, що складають основу для пошуку та розробки нових функціональних матеріалів з керованими властивостями. Перспективними об'єктами для нових високощільних металевих матеріалів з невеликим значенням коефіцієнта термічного розширення можуть бути сполуки на основі  $5d$ -елементів з участю  $p$ -елементів III (B, Al) та IV (C, Si) груп.

Зокрема, сплави, що містять гафній, широко застосовують у виробництві турбореактивних двигунів, ракет і супутників, виготовленні жаростійких та електростійких сплавів. Додавання гафнію до сплавів поліпшує їхні механічні властивості, пластичність, твердість та корозійну стійкість. Порошок гафнію добре поглинає водень, кисень та азот. Важливими властивостями ренію є пластичність, тугоплавкість, міцність, стійкість до корозії та окиснення, добра зварюваність. Відомі жароміцні сплави на основі алюмінію, що використовуються у виробництві авіаційної та аерокосмічної техніки внаслідок високої стабільності. Силіциди  $d$ -елементів мають дуже високу твердість та температуру плавлення, що відкриває перспективи їхнього застосування як надтвердих матеріалів.

Тому дисертаційна робота Зінько Л.А. на тему «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз», результатом якої є встановлення фазових рівноваг і кристалічної структури потрібних сполук та твердих розчинів у потрібних системах Hf–Re–Al та Hf–Re–Si, вивчення механічних, електротранспортних, електрохімічних та гідрогенсобційних властивостей цих фаз є, без сумніву, актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота Зінько Ліани виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка згідно з держбюджетними темами «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609) та «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (номер державної реєстрації 0121U109766). Здобувачка виконувала частину експериментальних досліджень, пов'язаних із синтезом та гомогенізувальним відпалюванням сплавів систем Hf–Re–{Al, Si}, мікроструктурним, рентгеноспектральним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним аналізами синтезованих зразків, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану цих систем, визначенням кристалічних структур виявлених сполук та вимірюванням їхніх фізичних властивостей.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Для потрібних систем Hf–Re–Al та Hf–Re–Si уперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану за температури 1000 °C у повному концентраційному інтервалі. Виявлено утворення помітних твердих розчинів на основі бінарних сполук HfRe<sub>2</sub> та HfAl<sub>2</sub> з гексагональною структурою типу MgZn<sub>2</sub> та визначено межі розчинності третього компонента (HfRe<sub>2-0,88</sub>Al<sub>0-1,12</sub>, HfRe<sub>0-0,26</sub>Al<sub>2-1,74</sub>, HfRe<sub>2-1,5</sub>Si<sub>0-0,5</sub>).

У системі Hf–Re–Al синтезовано новий тернарний алюмінід Hf<sub>5</sub>Re<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> та рентгеноструктурним методом полікристала уперше вивчено його кристалічну структуру (просторова група *P6<sub>3</sub>/mmc*, структурний тип Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>), у якій простежено статистичне заселення атомами ренію та алюмінію правильної системи точок *bg*.

У системі Hf–Re–Si за температури дослідження підтверджено утворення трьох тернарних силіцидів HfReSi<sub>2</sub> (структурний тип ZrCrSi<sub>2</sub>), HfReSi (структурний тип ZrNiAl) та Hf<sub>9</sub>Re<sub>4</sub>Si (структурний тип Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B). За результатами уточнення параметрів атомів у кристалічній структурі останнього інтерметаліду вперше виявлено статистичне заселення атомами гафнію та ренію правильної системи точок *bh* та визначено уточнений склад Hf<sub>10,26</sub>Re<sub>2,74</sub>Si.

За результатами вимірювання мікротвердості для низки трикомпонентних зразків встановлено, що мікротвердість сплавів зростає унаслідок збільшення вмісту ренію в них, причому твердість тернарних силіцидів є вищою, ніж алюмінідів.

Уперше виконано розрахунки функції розподілу електронної густини (DOS та ELF) для бінарних сполук HfRe<sub>2</sub> і HfAl<sub>2</sub> та гіпотетичної фази Hf(Re<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub> зі структурою фази Лавеса типу MgZn<sub>2</sub>, що засвідчили металевий тип провідності цих фаз 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<sub>2</sub>.

Показано, що електродні матеріали на основі зразків системи Hf–Re–Al (Hf<sub>64</sub>Re<sub>29</sub>Al<sub>7</sub>, Hf<sub>32</sub>Re<sub>53</sub>Al<sub>15</sub>, Hf<sub>30</sub>Re<sub>15</sub>Al<sub>55</sub>, Hf<sub>30</sub>Re<sub>10</sub>Al<sub>60</sub>), а також сплаву Hf<sub>33</sub>Re<sub>57</sub>Si<sub>10</sub> піддаються оборотному електрохімічному гідруванню/дегідруванню. Прототип акумулятора з електродом на основі сплаву Hf<sub>30</sub>Re<sub>15</sub>Al<sub>55</sub> характеризується найвищими питомою розрядною ємністю 68 мА·год/г і номінальною розрядною напругою 1,35 В.

**Наукове та практичне значення одержаних результатів.** Отримані експериментальні дані про характер взаємодії компонентів у системах Hf–Re–Al і Hf–Re–Si: фазові рівноваги, кристалічні структури та фізичні властивості фаз, що утворюються в цих системах, як довідниковий матеріал для прогнозування діаграм стану систем та структури нових інтерметалідів. Отримана інформація доповнює та розширює теоретичне та практичне розуміння неорганічної хімії, хімії твердого тіла та матеріалознавства. Ці відомості також можна використовувати у навчальному процесі, зокрема під час викладання низки дисциплін для студентів природничих напрямів у закладах вищої освіти (наприклад, «Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук», «Металознавство», «Вибрані розділи кристалохімії неорганічних сполук» «Визначення електронної структури» тощо).

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Hf–Re–Al і Hf–Re–Si будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database (США, Швейцарія, Японія), а кристалографічні дані досліджених тернарних фаз поповнять базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія).

**Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи.** Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 142 сторінках, в тім числі 7 сторінок додатків, містить 42 таблиці та 71 рисунок (з них 4 рисунки у додатках). Перелік використаних літературних джерел нараховує 118 назв. Обсяг основного змісту роботи становить 110 сторінок.

Анотація відображає основний зміст дисертаційної роботи та не містить положень чи ідей, що не наведені в основному тексті.

У **вступі** обґрунтовано вибір мети та актуальність теми дослідження, сформульовано мету і задачі дослідження, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та тематикою науково-дослідних робіт кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих наукових результатів, виокремлено особистий внесок здобувачки у виконання експериментальної частини досліджень та внесок співавторів наукових публікацій.

У **першому розділі** наведено літературні дані про діаграми стану та кристалічні структури бінарних і тернарних сполук, що відомі у подвійних

системах Hf–{Al, Si, Re} і Re–{Al, Si}, що обмежують потрійні системи Hf–Re–Al та Hf–Re–Si, та споріднених потрійних системах {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb}. На підставі аналізу літературних даних зроблено припущення щодо характеру взаємодії компонентів у досліджуваних системах Hf–Re–Al і Hf–Re–Si.

У **другому розділі** описано методику виконання експериментальних досліджень (синтез зразків, рентгенівський фазовий, структурний та спектральний аналізи, методики дослідження фізичних властивостей окремих зразків) та проведення обчислень, зазначено використане наукове обладнання та вказано комп'ютерні програми для обробки отриманих результатів.

У **третьому розділі** наведено основні наукові результати роботи: ізотермічні перерізи діаграм стану систем Hf–Re–Al і Hf–Re–Si при 1000 °C у повних концентраційних інтервалах, результати уточнення кристалічних структур тернарних сполук  $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{HfReSi}_2$ ,  $\text{HfReSi}$  та  $\text{Hf}_{10,26(3)}\text{Re}_{2,74(3)}\text{Si}$ , а також твердих розчинів на основі  $\text{HfRe}_2$  та  $\text{HfAl}_2$  зі структурою типу  $\text{MgZn}_2$ .

Наведено експериментально отримані величини мікротвердості для восьми зразків систем Hf–Re–Al і Hf–Re–Si. Отримано залежності питомого електроопору і термо-е.р.с. від температури для трьох зразків фаз з області гомогенності твердого розчину зі структурою типу  $\text{MgZn}_2$ . Наведено результати обчислення розподілу електронної густини (DOS) та функції локалізації електронів (ELF) для сполук  $\text{HfRe}_2$  і  $\text{HfAl}_2$  та модельної упорядкованої фази  $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$  зі структурою типу  $\text{MgZn}_2$ . Отримані результати засвідчують металевий тип провідності досліджених фаз. Експериментально доведено, що електродні матеріали на основі твердих розчинів  $\text{HfRe}_{2-x}\text{Al}_x$  зі структурою фаз Лавеса, а також фази  $\text{HfRe}_{1,78}\text{Si}_{0,22}$  піддаються оборотному електрохімічному гідруванню/дегідруванню, для них визначено питому розрядну ємність та номінальну розрядну напругу.

У **четвертому розділі** обговорено отримані результати, проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у потрійних системах Hf–Re–Al і Hf–Re–Si та проведено порівняння зі споріднених потрійними системами  $T^{\text{IV}}-T^{\text{VII}}-M^{\text{III}}$  і  $T^{\text{IV}}-T^{\text{VII}}-M^{\text{IV}}$ . За результатами кристалохімічного аналізу описано взаємозв'язки між кристалічними структурами досліджених сполук. Проаналізовано отримані результати електрохімічного гідрування фаз Лавеса.

У **висновках** підсумовано основні результати, які висвітлюють наукову новизну роботи. Висновки чітко сформульовані і повною мірою обґрунтовані в тексті дисертаційної роботи.

У **додатках** наведено мікрофотографії поверхонь шліфів та результати рентгеноспектрального аналізу досліджених зразків, а також перелік публікацій здобувачки за темою дисертації та відомості про апробації наукових результатів роботи.

**Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в роботі.** Наукові результати, наведені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими. Здобувачка опрацювала наявні літературні відомості за тематикою дослідження, детально описала та проаналізувала вихідні дані та сучасний стан проблематики дослідження. Основні експериментальні результати, отримані здобувачкою та винесені на захист, відповідають меті та завданням роботи, а їхня достовірність не викликає сумнівів. Експериментальну частину роботи виконано з використанням широкого спектру сучасних методів дослідження та наукового обладнання (дифрактометр STOE STADI P, електронні мікроскопи Tescan Vega 3 LMU з детектором Oxford Instruments SDD X-Max<sup>N</sup>20 та PEMMA-102-02 з оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР, твердомір NOVOTEST, металмікроскоп НЕОРНОТ 30). Обробку експериментальних даних виконано за допомогою сучасних спеціалізованих комп'ютерних програм та їхніх комплексів, зокрема FullProf Suite, WinCSD, Elkv8.5.10, VESTA. Результати рентгеноструктурних досліджень підтверджуються іншими методами, що засвідчує їхню надійність.

Достовірність отриманих результатів підтверджується публікацією у фахових вітчизняних наукових журналах та апробацією на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях, наукових семінарах кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, та звітних наукових конференціях ЛНУ імені Івана Франка.

**Повнота опублікування та апробації наукових результатів дисертації.** Основні наукові результати дисертаційної роботи Зінько Л. А. опубліковані у чотирьох наукових статтях у фахових виданнях України, з яких два індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Scopus та Web of Science. Апробацію наукових результатів дослідження засвідчують усні та стендові доповіді на дев'яти міжнародних і вітчизняних наукових конференціях, за якими опубліковано сім тез доповідей у збірниках праць конференцій. Публікації достатньою мірою 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» і наукових публікаціях Зінько Л.А. не виявлено академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації чи інших порушень академічної доброчесності. Для всіх публікацій у співавторстві зазначено особистий внесок дисертантки.

**Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації:**

1. На ст. 22 йдеться, що автори праць 8 і 9 наводять суперечливі дані щодо системи Hf-Re, варто було зазначити, в чому ж полягає ця суперечність.

2. В підрозділі «3.1.1 Система Hf-Re-Al» слід було зазначити, яку модифікацію сполуки  $\text{HfAl}_3$  (VTM чи НТМ) підтверджено в роботі, оскільки на діаграмі стану системи Hf-Al (рис. 1.1) температуру фазового переходу для цієї сполуки наведено пунктиром.
3. Відомо, що бінарні фази зі структурою типу  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  часто стабілізуються домішками третьої фази, тому цікаво, чи перевіряли існування за умов дослідження (можливо, у трикомпонентних зразках близького складу) фази  $\text{Hf}_5\text{Al}_3$ , про яку відомо з літератури, але на діаграмі стану вона відсутня?
4. За даними табл. 3.4. (ст. 60-61) для фази  $\text{HfReSi}$  простежено невелику зміну параметрів у зразках різного складу. Чи не є це свідченням існування області гомогенності у цієї фази?
5. Автору варто було проаналізувати наведені в роботі міжатомні віддалі в структурах досліджених сполук та порівняти їх з величинами атомних радіусів вихідних компонентів.
6. Варто обговорити, чому в системі Hf-Re-Al простежена розчинність на основі бінарних фаз  $\text{HfX}_2$ , де  $X = \text{Re}$  чи  $\text{Al}$ , зі структурами типу  $\text{MgZn}_2$  є різною: значно більша у разі  $\text{HfRe}_2$ . Чи є можливим утворення НРТР між цими сполуками? Цікаво також, яким чином визначали “ширину” твердих розчинів на основі цих фаз (див. рис. 3.3)?
7. Також слід було прокоментувати, чому розчинність третього компонента на основі бінарної фази  $\text{HfRe}_2$  є значно вищою у системі Hf-Re-Al, натомість на основі фази  $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$  значно більша розчинність простежена у системі Hf-Re-Si (рис. 3.3 та 3.6). Які чинники впливатимуть на межі розчинності?
8. В роботі не вказано, з яких міркувань виходили при виборі конкретних сплавів для електрохімічного гідрування. Також варто конкретизувати, на підставі яких даних зроблено висновок про вищу корозійну активність у прототипа акумулятора з електродом на основі  $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{15}\text{Al}_{55}$ .
9. Незрозуміло, на підставі яких даних виведено формули гідридів на основі тернарних фаз системи Hf-Re-Al (ст. 104)?

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

***Загальний 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 в межах поставлених завдань, спрямованим на вивчення фізико-хімічної взаємодії гафнію з ренієм і алюмінієм або силіцієм: побудову діаграм фазових рівноваг потрійних систем, синтез та визначення кристалічної структури нових інтерметалідів, проведення

кристалохімічного аналізу досліджених структур, вимірювання електрокінетичних, електрохімічних та механічних властивостей синтезованих фаз з метою пошуку та розробки нових функціональних матеріалів.

Робота містить низку нових, актуальних і достовірних результатів, оформлена літературною українською мовою з використанням фахової наукової термінології та дотриманням логічної послідовності викладення. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувачки не виявлено порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, обсягом, достовірністю, рівнем апробації та опублікування 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 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 також Вимогам до оформлення дисертації, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р., а її автор, Зінько Ліана Андріївна – з урахуванням виконання у повному обсязі освітньо-наукової програми та індивідуального плану наукової роботи, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, доцент,  
доцент кафедри аналітичної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка

Ольга ЖАК