

## РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.129 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, ухвалила рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» 21 грудня 2023 року.

**Зінько Ліана Андріївна**, 05.03.1994 року народження, громадянка України, освіта повна вища. У 2017 році закінчила хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, здобула ступінь магістра за спеціальністю «Хімія» та отримала кваліфікацію «Магістр хімії. Викладач хімії».

Навчалася в аспірантурі на кафедрі неорганічної хімії в Львівському національному університеті імені Івана Франка, форма навчання очна (денна) з 09.2017 р. по 09.2021 р.

Працює молодшим науковим редактором у НКК «Структура – властивості» з 12.2022 р. до цього часу.

Дисертацію виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

*Науковий керівник: Гладішевський Роман Євгенович*, академік Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Здобувач має 11 наукових публікацій за темою дисертації, з них 0 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, 4 статті у наукових фахових виданнях України, 0 монографій:

1. **Зінько, Л.** Кристалічна структура та електрохімічне гідрування фаз HfRe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>. *Chem. Met. Alloys* **2021**, 14 (3/4), 64–68.
2. **Зінько, Л.;** Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Система Hf–Re–Si при 1000 °С. *Питання хімії та хімічної технології* **2023**, 3 (3), 72–76. (**Scopus, Q4**).
3. **Zinko, L.;** Nychyporuk, G.; Matselko, O.; Gladyshevskii, R. Ternary system Hf–Re–Al at 1000 °C. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, 24 (2), 361–366. (**Scopus, Q4**).

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

**1. Бабіжецький Володимир Станіславович**, доктор хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, зауваження:

1. а) З якої кількості вимірювань отримано усереднені склади у табл. 3.1?  
б) У таблицях 3.5, 3.2.7 наведені усереднені значення однак без стандартних відхилень, що ускладнює оцінку отриманих результатів.
2. Із тексту не зрозуміло, за яким принципом відбиралися лише певні склади зразків для наведення результатів фазового аналізу у табл. 3.2 і 3.4?
3. Розділ 3.1.2. Тернарна сполука СТ Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>V представлена різними способами у тексті - Hf<sub>9+x</sub>Re<sub>4-x</sub>Si і на рис. 3.6 як Hf<sub>10,26</sub>Re<sub>2,74</sub>Si. Сполуку краще представляти як Hf<sub>9+x</sub>Re<sub>4-x</sub>Si однак із наведенням значення  $x$ .
4. Яка причина дуже малого значення  $B_{\text{overall}} = 0,024(2)\text{\AA}^2$  отриманого при розрахунках структури HfRe<sub>0,26(1)</sub>Al<sub>1,74(1)</sub> (табл. 3.2.1).
5. Із наведених у роботі результатів фазового та структурного аналізів не ясно наскільки однофазними були зразки використані для pomірів мікротвердості (розд. 3.3)?
6. На рис. 3.36 дифрактограм двох різних за складом зразків після проведення гідрування спостерігається утворення нової фази із найсильнішим відбиттям при  $\sim 33.2^\circ 2\theta$ . Чи були спроби пояснити утворення цієї фази, можливо гідриду?

**2. Барчій Ігор Євгенович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На ізотермічних перерізах, які представлені як в літературному огляді, так і в експериментальній частині, не наведено розмірності концентрацій елементарних компонентів (ат.% або мас.%). Також слід було на рис. 3.1 та 3.4, окрім концентраційного складу, вказати фазовий склад досліджуваних сплавів (наприклад ○ – однофазний, ⊖ – двофазний, ● – трифазний), що дає більш вичерпну інформацію про фазові рівноваги в системі (фазовий склад на рисунках із зображеннями СЕМ, в таблицях 3.2 та 3.4 наведений для 22 сплавів системи Hf–Re–Al та 12 сплавів системи Hf–Re–Si).
2. При характеристиці фазових рівноваг у потрійній системі Hf–Re–Al авторка стверджує, що «зі співвідношенням компонентів Hf:Re:Al = 9:4:1 згідно з даними рентгеноспектрального аналізу встановлено існування нової сполуки приблизного складу Hf<sub>5</sub>Re<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>», у якій співвідношення становить Hf:Re:Al = 5:2:2. Також, якщо за основу взаємодії у подвійних базисних системах взято діаграми стану Hf–Re (рис. 1.2) Hf–Al (рис. 1.1), Re–Al (рис. 1.4), то чому на ізотермічному перерізі потрійної системи (рис. 3.3) за температури 1000 °C відсутня сполука ReAl rt, яка утворюється за перитектичною реакцією при 1050 °C?
3. З якою метою при синтезі сплавів реній пресували у таблетки з порошку (стор. 45)? На мою думку, якщо всі складові компоненти були б у порошкоподібному стані, твердотільна реакція при електродуговому сплавленні проходила більш енергійно і повно.
4. Потребує пояснення, чому у сплавах 8, 9, 10 (табл. 3.1, стор. 55) за результатами рентгеноспектрального аналізу спостерігається значне зменшення (практично в 2 рази) вмісту алюмінію у сплавах, що не є характерним для решти сплавів потрійної системи Hf–Re–Al.
5. У роботі зустрічаються певні неточності: елементарні компоненти на діаграмах

стану і при описі інколи беруться у дужки (Hf), (Re), а інші бінарні та тернарні сполуки ні; склад сполуки  $\text{Re}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$  (стор. 25) слід представляти у вигляді  $\text{Re}_3\text{Al}_2$ ; фази  $\text{Ti}(\text{Mn},\text{Al})_2$  (стор. 29),  $\text{Hf}(\text{Re},\text{Al})_2$  (стор. 55) слід представити у вигляді  $\text{TiMn}_{2-x}\text{Al}_x$ ,  $\text{HfRe}_{2-x}\text{Al}_x$  та деякі інші.

**3. Буланова Марина Вадимівна**, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. Частина 1.2 літогляду щодо потрійних систем, на мій погляд, побудовано не зовсім вдало. Її логічніше було б розпочати з того, що відомо по системах, які досліджуються в роботі. Позаяк відомо дуже мало, а по системі з алюмінієм взагалі нічого, далі розумно проаналізувати споріднені системи для побудови робочої моделі.
2. Першим важливим кроком вивчення фазових рівноваг у будь-якій системі є виготовлення хімічно гомогенних зразків. В системах, що розглядаються, це є складною задачею, адже компоненти значно відрізняються як за температурами плавлення, так і за густиною. В першу чергу це стосується системи з алюмінієм. При плавленні це призводить до розшарування і наявності «непроплавів». В таких випадках зразки після кількох перевертань і переплавлень подрібнюють і плавлять знову. Ця процедура може повторюватися декілька разів. При цьому може змінюватися склад зразків, зокрема, внаслідок випаровування алюмінію. Склад зразків в цих випадках слід брати за результатами сканування поверхні шліфів методом ЛРСА. Втім, в методичній частині (стор. 45) це не описано. Зазначено лише, що «для забезпечення кращої гомогенізації сплави переплавливали повторно». Другим важливим кроком є приведення зразків до стану термодинамічної рівноваги. Чи достатньо для цього двотижневого відпалу при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  зразків системи з надвисокими температурами плавлення компонентів ( $3190\text{ }^\circ\text{C}$  для ренію і  $2230\text{ }^\circ\text{C}$  для гафнію)? Варто було б детальніше описати, яким чином встановлювали гомогенність і рівноважність зразків.
3. Результати, отримані методами ЛРСА і РФА, не мають бути суперечливими. Між тим, для системи Hf–Re–Al це не завжди виконується. Так, за даними ЛРСА, характер рівноваг за участю фаз Лавеса може бути частково альтернативним показаному на ізотермічному перерізі (рис. 3.3), який побудовано методом РФА. Так, замість двофазної рівноваги між фазами Лавеса (рис. 3.3) метод ЛРСА вказує на рівновагу  $\text{Re}_4\text{Al}_{11} - \tau$ .
4. Прийнято, щоб ізотермічні перерізи (рис. 3.3, 3.6) містили склади зразків із зазначенням кількості присутніх в них фаз; дані ЛРСА; коноди. До того ж, часто зображують концентраційну сітку. На мікроструктурах загально прийнято підписувати фази, а не їх склад.
5. Які є підстави вважати, що тернарна сполука в системі з алюмінієм утворюється за перитектичною реакцією (стор. 63)?
6. В роботі уточнено структуру двох тернарних сполук з кремнієм, для яких раніше було проведено повне визначення структури. Варто було б детальніше порівняти власні результати з літературними і пояснити відмінності.

7. Розділ 3.5 присвячено вимірюванню електрокінетичних властивостей фаз Лавеса, розділ 3.6.2 – їх електрохімічному гідруванню. Між тим, досліджені зразки не були однофазними.
8. У тексті дисертації зустрічаються неточності і невдалі висловлювання, наприклад: на стор. 25 повідомляється, що сполука  $\text{ReAl}_{12}$  утворюється при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , і евтектична реакція за її участю відбувається також при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , що неможливо; на рис. 1.5 склад сполуки  $\text{Re}_2\text{Si}$  показано при складі, що відповідає більшому вмісту кремнію; варто чіткіше розрізняти поняття «фаза» і «сполука». Так, запис  $\text{HfSi ht}$  називати сполукою не можна, адже позначення  $ht$  вказує на те, що вона відноситься до високотемпературної модифікації сполуки  $\text{HfSi}$ ; у тексті наявні повтори – Розділи 3.3 та 3.6 починаються з опису методики.

**4. Жак Ольга Володимирівна**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

1. На ст. 22 йдеться, що автори праць 8 і 9 наводять суперечливі дані щодо системи  $\text{Hf-Re}$ , варто було зазначити, в чому ж полягає ця суперечність.
2. В підрозділі «3.1.1 Система  $\text{Hf-Re-Al}$ » слід було зазначити, яку модифікацію сполуки  $\text{HfAl}_3$  (ВТМ чи НТМ) підтверджено в роботі, оскільки на діаграмі стану системи  $\text{Hf-Al}$  (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  $\text{Hf-Re-Al}$  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 є 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  $\text{Hf-Re-Al}$ , натомість на основі фази  $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$  значно більша розчинність простежена у системі  $\text{Hf-Re-Si}$  (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  $\text{Hf-Re-Al}$  (ст. 104)?

**5. Ромака Любов Петрівна**, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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  $\text{HfRe}_{2-x}\text{M}_x$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Si}$ )”.
2. 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.
3. Згідно діаграми стану подвійної системи  $\text{Re-Al}$  (рис. 1.4, ст. 25) сполука  $\text{Re}_2\text{Al}$  утворюється при стехіометричному складі. На діаграмі фазових рівноваг системи  $\text{Hf-Re-Al}$  (рис. 3.3) для сполуки  $\text{Re}_2\text{Al}$  зображено невелику область гомогенності, проте не зазначено, на основі яких даних визначено величину цієї області гомогенності.
4. При описі діаграми фазових рівноваг системи  $\text{Hf-Re-Al}$  (рис. 3.3) варто було б пояснити відсутність бінарної сполуки  $\text{ReAl}$ , яка згідно діаграми стану системи  $\text{Re-Al}$  (рис. 1.4, ст. 25) існує до температури  $1050^\circ\text{C}$ .
5. В таблиці 3.4 (Розділ 3.1.2, “Система  $\text{Hf-Re-Si}$ ”) зазначено, що зразок № 7 містить дві фази, одна з яких відповідає сполуці  $\text{HfReSi}$ . Однак, склад сполуки за даними ЕДРС ( $\text{Hf}_{48,3}\text{Re}_{23,6}\text{Si}_{28,0}$ ) значною мірою відрізняється від стехіометрії сполуки  $\text{HfReSi}$ .
6. При описі діаграми фазових рівноваг системи  $\text{Hf-Re-Si}$  (Розділ 3.1.2, рис. 3.6) варто було б пояснити відсутність бінарної сполуки  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ , яка, згідно діаграми стану системи  $\text{Hf-Si}$  (рис. 1.3, ст. 24), існує в широкому температурному інтервалі та утворення бінарної сполуки  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ , яка стабільна вище температури  $1718^\circ\text{C}$ .
7. 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.
8. 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.
9. 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.

*Загальна оцінка роботи і висновок.* Дисертація **Зінько Ліани Андріївни** на тему «СИСТЕМИ  $\text{Hf-Re}\{-\text{Al}, \text{Si}\}$ : ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ» є самостійною та ґрунтовною науковою працею, що виконана з дотриманням вимог академічної доброчесності. Робота характеризується чіткістю змісту, містить обґрунтовані результати, які мають наукову

новизну, теоретичне та практичне значення, свідчать про особистий внесок здобувача та достатньо повно представлені у наукових працях.

Основний зміст дисертації спрямований на встановлення характеру взаємодії компонентів у потрійних системах  $Hf-Re-\{Al, Si\}$ , побудову ізотермічних перерізів діаграм стану ( $1000\text{ }^{\circ}C$ ), визначення параметрів кристалічної структури та механічних, електротранспортних, електрохімічних властивостей тернарних фаз з метою пошуку та розробки нових функціональних матеріалів. Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі, належать автору та є його науковим доробком. Для публікацій, надрукованих у співавторстві, зазначено особистий внесок здобувача. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертація «**Системи  $Hf-Re-\{Al, Si\}$ : фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз**» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44), а її автор, **Зінько Ліана Андріївна**, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

«За» – 5 (п'ять) членів ради,

Результати відкритого голосування:

«Проти» – немає членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.129 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Зінько Ліані Андріївні** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої  
вченої ради  
ДФ 35.051.129



**Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ**

