

До спеціалізованої вченої ради
ДФ 35.051.129
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Зінько Ліани Андріївни на тему: «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»

1. Актуальність теми дисертації.

Для бінарних і тернарних сполук систем $Hf-Re-Si$ та $Hf-Re-Al$ можна відмітити низку важливих спільних властивостей. Передусім – це висока густина зразків. Зокрема, для бінарних сполук Hf_5Re_{24} і $HfRe_2$ значення густини становить: $19,5 \text{ г/см}^3$ та $17,9 \text{ г/см}^3$, відповідно. Як показують розрахунки електронної густини станів для сполук систем $Hf-Re$ і $Hf-Re-Si$, а також для бінарних алюмінідів $HfAl_2$ та $HfAl$, характерним є внесок d -рівнів в основну частину характеристик електронної структури і, відповідно – металічний тип провідності.

Об'ємний модуль пружності для $HfRe_2$ – 254 ГПа, а модуль зсуву – 62 ГПа. Для інших сполук механічні властивості детально не вивчали. Таким чином, спеціальні сплави, які містять гафній і реній з відповідними добавками, можуть забезпечити особливу міцність разом з великою питомою густиною і будуть мати технічне застосування.

Кристалохімічні особливості сполук також мають багато спільних рис. Зокрема, для бінарних сполук системи $Hf-Re$ і, частково, для сполук системи $Hf-Al$ характерна ікосаедрична координація атомів найменшого розміру. Середнє координаційне число в сполуці $HfReSi_2$ відповідає лінійній залежності середнього координаційного числа атомів від вмісту атомів з ікосаедричною координацією, яка відома в кристалохімії, як «феномен Крип'якевича-Ярмолюка». Слід відмітити, що

гафній і реній мають атомні радіуси вище середніх у порівнянні з іншими перехідними металами. Це підвищує ймовірність утворення сполук включення з елементами, що мають малі атомні радіуси, і в випадку утворення твердих розчинів включення може привести до збільшення питомої густини і покращення механічних властивостей.

Таким чином, детальні дослідження фазових рівноваг в системах Hf–Re–Si та Hf–Re–Al і спеціальні властивості сполук та окремих сплавів, що утворюються при різних температурах і методах синтезу, які до цього часу були вивчені лише частково, є вкрай необхідними. Це відноситься, в першу чергу, до зразків з великою питомою густиною і нових сполук, що можуть утворюватись в цих системах.

Цікавим є вивчення частини системи Hf–Re–Al в області, багатій на алюміній. Наявність рівноваг алюмінію з бінарними сполуками систем Hf–Al та Re–Al може привести до явищ дисперсійного твердіння алюмінієвих сплавів на їхній основі. 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.

Актуальність дисертаційної роботи Зінько Л.А. полягає у вивченні фазових рівноваг у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si} при 1000°C, встановленні кристалічної структури проміжних фаз та деяких властивостей тернарних сполук і твердих розчинів.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка за держбюджетними темами МОН України «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609) та «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (0121U109766).

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертаційна робота Зінько Л.А. складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 142 сторінки, об'єм основного тексту – 122 сторінки, який включає 77 рисунків, 44 таблиці, список використаних джерел містить 118 найменувань. Додатки містять чотири рисунки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано її мету та завдання, які необхідно виконати для її досягнення, представлено методи дослідження, визначено наукову новизну отриманих результатів та показано їх практичне значення, подано інформацію щодо апробації основних результатів роботи та перелік публікацій за матеріалами дослідження.

У **першому розділі** наведено літературні відомості з діаграм стану обмежуючих подвійних систем, а також систем Hf–Re–Al та Hf–Re–Si. Показано, що відомості щодо діаграми стану системи Hf–Re–Al в літературі відсутні. Для системи Hf–Re–Si інформація про фазові рівноваги також відсутня, проте відомо про існування трьох тернарних сполук. Структуру сполук HfReSi і HfReSi₂ визначено повністю, сполуки Hf₉Re₄Si – лише частково.

Зважаючи на відсутність відомостей про фазові рівноваги, автором виконано пошук літературних даних по споріднених системах Mn–{Ti, Zr, Hf}–{B, Al, Ga, In} і Mn–{Ti, Zr, Hf}–{C, Si, Ge, Sn, Pb}. З 13 можливих систем першої групи ізотермічні перерізи опубліковані для 9. З них найбільш важливими для даної роботи є перерізи систем Mn–Ti–Al при 1000°C та Mn–{Ti, Zr, Hf}–Ga при 500°C. На них спиралися при плануванні експериментального дослідження системи Re–Hf–Al. З 15 систем другої групи ізотермічні перерізи наявні для 5. На системи Mn–Ti–{Si, Ge} та Mn–Zr–Si спиралися при плануванні дослідження системи Re–Hf–Si.

У **другому розділі** представлено характеристику вихідних матеріалів, які використовували для приготування зразків, описано методику їх приготування та термообробки на обладнанні: електродугова піч, електрична муфельна піч. Також дисертантка описала обладнання, на якому проводили рентгенівські та мікроструктурні дослідження, локальний рентгеноспектральний аналіз,

вимірювання мікротвердості, електротранспортних властивостей, електрохімічного гідрування. Описано методику розрахунку електронної структури фаз.

У **третьому розділі** наведено результати, отримані в роботі. Розділ складається з шести підрозділів. В **першому підрозділі** наведено результати вивчення фазових рівноваг у системах Hf–Re–Al та Hf–Re–Si, наведено побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 1000°C. У системі з алюмінієм знайдено нову тернарну сполуку, у системі з кремнієм підтверджено існування трьох, описаних у літературі. Показано, що сполука в системі з алюмінієм має склад $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ і структуру типу Hf_5CuSn_3 .

У **другому підрозділі** наведено результати рентгеноструктурного аналізу обраних зразків обох систем, розраховано періоди ґратки проміжних фаз. Проведено повне рентгеноструктурне дослідження нової сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$: визначено координати атомів і розраховано міжатомні відстані, уточнено склад сполуки ($\text{Hf}_5\text{Re}_{2,02(3)}\text{Al}_{1,98(3)}$). Порівняно кристалографічні характеристики структури нової сполуки з характеристиками споріднених структурних типів Mn_5Si_3 , Ti_5Ga_4 та Hf_5CuSn_3 і показано, що її структура є проміжною між структурами Ti_5Ga_4 та Hf_5CuSn_3 . Проведено детальне визначення структури тернарних сполук із кремнієм та фаз Лавеса на основі HfRe_2 та HfAl_2 .

В **третьому підрозділі** наведено результати вимірювання мікротвердості окремих фаз. Як і очікувалося, реній та, меншою мірою, кремній мають зміцнюючий ефект.

У **четвертому підрозділі** за методом DFT розраховано електронну структуру фаз Лавеса зі структурою типу MgZn_2 в системі Hf–Re–Al. Розрахунки проведено для двох бінарних складів HfRe_2 та HfAl_2 та потрійного складу $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$. Встановлено значну локалізацію електронної густини для сполуки HfRe_2 , на відміну від решти складів, яка корелює з електронегативностями компонентів. Розрахунки електронної густини вказали на превалюючий внесок металічного зв'язку в загальний хімічний зв'язок із внеском ковалентної складової. Цей висновок експериментально підтверджено у **п'ятому підрозділі**, в якому наведено результати вимірювання температурної залежності коефіцієнта термо-е.р.с. та питомого електроопору тернарних фаз Лавеса обох досліджених систем. Зменшення

коефіцієнта термо-е.р.с. та збільшення питомого електроопору з температурою підтверджує металічну поведінку цих фаз.

У шостому підрозділі наведено результати електрохімічного гідрування тернарних фаз Лавеса, які демонструють здатність до оборотного електрохімічного гідрування / дегідрування. Показано, що прототип акумулятора з електродом складу $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{15}\text{Al}_{55}$ на основі HfAl_2 демонструє хороші показники гідрування / дегідрування (питома розрядна ємність 68 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, номінальна розрядна напруга 1,35 В).

Четвертий розділ присвячено загальному обговоренню результатів. Проведене порівняння побудованих в роботі ізотермічних перерізів з такими споріднених систем. Показано, що єдиною спільною рисою системи Hf-Re-Al зі спорідненими є значна протяжність твердих розчинів на основі фаз Лавеса. Порівняння системи Hf-Re-Si зі спорідненими $\{\text{Ti, Zr, Hf}\}-\{\text{Mn, Re}\}-\{\text{Si, Ge, Sn, Pb}\}$ показало, що всі тернарні сполуки, які в них утворюються, містять не більше 33,3 ат. % Mn або Re. Закономірно, що серед досліджених систем, система Hf-Re-Si найбільш подібна до систем $\{\text{Ti, Zr, Hf}\}-\text{Mn}-\{\text{Si, Ge}\}$, $\{\text{Ti, Zr}\}-\text{Re}-\text{Si}$, Hf-Re-Ge . Ця подібність проявляється в існуванні сполук зі структурами типів ZrNiAl та ZrCrSi_2 .

Значну увагу приділено обговоренню взаємозв'язку між структурами тернарних сполук. Доведено, що структури належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру, структури є шаруватими, в них можна виявити гексагональні канали, порожні для силіцидів та заповнені атомами алюмінію для алюмініду.

З позицій геометрії для фаз Лавеса зі структурою типу MgZn_2 показано, що з найбільшою ймовірністю атоми водню можуть займати позиції 6g просторової групи $P6_3/mmc$.

3. Ступінь обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендації, їх достовірність і новизна.

Основні наукові положення та отримані результати, представлені в дисертації Зінько Л.А., достатньо обґрунтовані. В роботі дисертантом чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, об'єкт та предмет дослідження.

Поставлені завдання вирішено з використанням сучасного атестованого обладнання, згідно з існуючими стандартами, які використовуються в міжнародній практиці. Застосування фундаментальних наукових основ, які апробовано за допомогою сучасних методів дослідження (рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз, електрохімічне гідрування, визначення температурних залежностей термо-е.р.с. та питомого електроопору, вимірювання мікротвердості за Віккерсом, розрахунок електронної густини за методом DFT) дозволило отримати достовірні результати.

4. Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

Наукова новизна отриманих в роботі наукових результатів полягає в наступному:

- 1 Вперше проведено систематичне дослідження сплавів систем Hf–Re–Al та Hf–Re–Si і побудовано ізотермічні перерізи їх діаграм стану при 1000°C у повних концентраційних інтервалах.
- 2 У системі з кремнієм підтверджено існування трьох відомих тернарних сполук та проведено повне визначення їх кристалічної структури (для однієї сполуки – вперше). В системі з алюмінієм знайдено нову тернарну сполуку і розшифровано її кристалічну структуру.
- 3 Розраховано функції електронної густини для бінарних фаз Лавеса HfRe_2 та HfAl_2 і гіпотетичної сполуки складу $\text{Hf}(\text{Re}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ і показано, що вони мають металічний тип провідності. Це підтверджено експериментальними температурними залежностями електротранспортних властивостей.
- 4 Показано, що сплави обох систем піддаються циклічному електрохімічному гідруванню / дегідруванню. На підставі геометричних особливостей структури фаз Лавеса типу MgZn_2 розраховано найбільш ймовірні позиції розташування атомів водню.

Крім зазначеної наукової новизни, результати дисертаційної роботи Зінько Л.А., на мій погляд, мають практичне значення, адже розширюють бази даних з діаграм стану потрібних систем (ASM Alloy Phase Diagram Database, США, Швейцарія, Японія) та кристалографічних характеристик фаз (Pearson's Crystal

Data, США, Швейцарія). Це спростить прогнозування будови недосліджених систем і сприятиме ефективному економічному плануванню експериментальної роботи з дослідження важливих для практики систем.

5. Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях.

Зміст дисертаційної роботи Зінько Л.А. поданий у чотирьох наукових працях, з яких 2 статті в міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus. Результати роботи пройшли апробацію на 7 конференціях, з яких 5 – міжнародні. Зважаючи на це, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію, є достовірними та науково-обґрунтованими.

6. Зауваження по дисертації

1. Частина 1.2 літогляду щодо потрібних 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 переплавлили повторно». Другим важливим кроком є приведення зразків до стану термодинамічної рівноваги. Чи достатньо для цього двотижневого відпалу при 1000°C зразків системи з надвисокими температурами плавлення компонентів (3190°C для ренію і

2230°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 загалом 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 ReAl_{12} утворюється при 600°C, і евтектична реакція за її участю відбувається також при 600°C, що неможливо; на рис. 1.5 склад сполуки Re_2Si показано при складі, що відповідає більшому вмісту кремнію; варто чіткіше розрізняти поняття «фаза» і «сполука». Так, запис HfSi ht називати сполукою не можна, адже позначення ht вказує на те, що вона відноситься до високотемпературної модифікації сполуки HfSi; у тексті наявні повтори – Розділи 3.3 та 3.6 починаються з опису методики.

7. Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи.

Зроблені зауваження не знижують загального позитивного ставлення до роботи. Дисертаційна робота **Зінько Л.А. «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові**

рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» виконана на належному науковому рівні, поєднує експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки. На підставі цього вважаю, що робота відповідає спеціальності 102 «Хімія» з галузі знань 10 «Природничі науки» і 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 від 12 січня 2022 року № 44 зі змінами, а також «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року № 40, а її автор, Зінько Ліана Андріївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент,

провідний науковий співробітник
відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України
д.х.н., ст.н.с.

Марина БУЛАНОВА

Підпис д.х.н. Буланової М.В. засвідчую.

В.о. Ученого секретаря
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
к.ф.-м.н., ст.досл.

Денис МИРОНЮК