

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
«Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічна
структура сполук»

здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 102 «Хімія»

Марискевича Данила Тарасовича

1. Актуальність теми дисертації

Наукові дослідження в галузі хімії спрямовані насамперед на синтез нових сполук для розробки функціональних матеріалів з необхідними хімічними, фізичними, механічними властивостями. Важливе місце серед таких сполук займають інтерметалічні сполуки, а створені на основі них матеріали – в тому числі конструкційні, термоелектричні – здатні функціонувати в різних умовах, проявляючи при цьому унікальні властивості. Алюміній характеризується високою електропровідністю та теплопровідністю і є основою великого різноманіття конструкційних матеріалів. Їх, завдяки малій густині, добрим ливарним властивостям, високій міцності та корозійній стійкості використовують у багатьох галузях промисловості, зокрема автомобіле-, судно- та авіабудівній, аерокосмічній, будівельній тощо. Експлуатаційні характеристики сплавів на основі алюмінію покращують легуванням іншими металами, чи інтерметалічними сполуками. Цирконій і гафній часто застосовують як легуючі і модифікуючі композиційні добавки до різних металів і сплавів для підвищення їхньої міцності, твердості, жаростійкості та корозійної стійкості. Завдяки малому поперечному перетину захоплення нейтронів і високій стійкості проти корозії сплави на основі цирконію та гафнію використовують як конструкційні матеріали в атомній техніці, зокрема для створення стрижнів ядерних реакторів. Фізико-хімічні властивості цирконію та гафнію, як наприклад міцність, твердість і жаростійкість, зумовлюють використання їхніх сплавів для створення деталей турбореактивних двигунів з покращеними експлуатаційними характеристиками для літальних апаратів і ракет. Неорганічні сполуки силіцію та германію широко використовують у радіоелектронній та ядерній техніці, зокрема для виготовлення мікроелектронних приладів, завдяки їхнім напівпровідниковим властивостям. Крім того, їх часто застосовують як легуючі добавки для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів, зокрема для підвищення стійкості до корозії. Олово та стибій також володіють високою корозійною стійкістю і їх широко використовують в різних галузях промисловості, в основному, як легуючі добавки для підвищення техніко-експлуатаційних характеристик матеріалів і для створення термоелектричних, термометричних і напівпровідникових матеріалів. Основою створення новітніх матеріалів є встановлення взаємозв'язку між хімічним складом речовини та її будовою на атомному рівні. Тому фундаментальні дослідження взаємодії компонентів у металічних системах, встановлення фазових рівноваг, побудова діаграм стану, прецизійне визначення параметрів кристалічної структури сполук і їхніх кристалохімічних закономірностей є актуальними.

Встановлення фазових рівноваг, областей гомогенності і кристалічної структури інтерметалічних сполук у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ дозволить з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, умови утворення та існування фаз і закономірності їхньої кристалічної будови, що буде використано для прогнозування взаємодії в інших металічних системах за участю перехідних d -металів і p -елементів 13-15 груп періодичної системи елементів, а також для синтезу нових сполук для розробки функціональних матеріалів.

Тему дисертації затверджено Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 77/11 від 27.11.2019 р.).

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України, зокрема за держбюджетними 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, “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності”, номер державної реєстрації 0121U107937. Здобувач виконував експериментальні дослідження, пов'язані з синтезом зразків, рентгенофазовим, рентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, пошуком нових сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх областей гомогенності і кристалічних структур. Частина експериментальних досліджень було здійснено здобувачем в Університеті Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) під час наукового стажування в рамках програми Польського національного агентства з питань академічного обміну NAWA.

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень здійснено разом з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є. Здобувач самостійно, згідно з рекомендаціями наукового керівника, виконав пошук та аналіз літературних відомостей за темою роботи, експериментальну частину дослідження – синтез і термічну обробку сплавів систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, їхній фазовий аналіз, побудову ізотермічних перерізів діаграм стану, визначення параметрів кристалічних структур сполук, а також аналіз одержаних результатів. Визначення та уточнення кристалічних структур окремих тернарних фаз проведено спільно з пр.н.сп. Аксельрудом Л.Г., ст.н.сп. Токайчуком Я.О. і н.сп. Процем Ю.М. Обговорення результатів досліджень і формулювання висновків дисертаційної роботи здійснено з науковим керівником акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором висновків

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

Сплави синтезовано та досліджено з використанням комплексу сучасних експериментальних методів: електродугове сплавляння, мікроструктурний та рентгенівський фазовий аналізи, локальний рентгеноспектральний аналіз (скануючі електронні мікроскопи Tescan Vega 3 LMU, оснащений детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20, та PEMMA-102-02, оснащений спектрометром ЕДАР), рентгеноструктурний аналіз методом порошку (дифрактометри ДРОН-2.0М і STOE Stadi P) та монокристалу (дифрактометр Rigaku AFC7, оснащений детектором Mercury CCD). Для обробки даних і визначення параметрів використано фахове програмне забезпечення: WinCSD, FullProf, WinXPow. Для встановлення кристалохімічних закономірностей використано бази даних неорганічних сполук і матеріалів: Pearson's Crystal Data, TYPiX, PaulingFile. Binaries Edition.

Основні наукові результати дисертації опубліковано у 5 фахових наукових виданнях, в тому числі міжнародних, що належать до кватилів Q3 (1 стаття) та Q4 (1 стаття) за класифікацією «SCImago Journal and Country Rank» (Scopus). Апробацію результатів здійснено на 5 міжнародних і 4 всеукраїнських конференціях, обговорено на 4 звітних конференціях Львівського університету.

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

Вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану 8 систем {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb} у повних концентраційних інтервалах. Встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено 2 неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і 1 твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимоїдів), 22 з яких – нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур. Рентгенівськими дифракційними методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$. На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb}, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із спорідненими, виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук *d*- і двох *p*-елементів, встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у цих системах.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

6.1. Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya., Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of Zr_5AlGe_3 . *Chem. Met. Alloys* **2019**, 12 (1/2), 39–43. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, пошук монокристала, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку).
2. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладишевський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2020**, 61, 63–70. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку).
3. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds. *Chem. Met. Alloys* **2022**, 15 (1/2), 1–7 (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку).

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

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). *Solid State Phenom.* **2019**, 289, 71–76 (Q3). (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу і підготовка статті до друку).
2. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, 24 (3), 448–452 (Q4). (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, пошук монокристала, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку).

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

1. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ ($T = Zr, Hf$). Progr. Abstr. 21 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Vienna, Austria, March 25–29, 2018; p. 24 (очна участь, стендова доповідь).
2. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Кристалічна структура сполуки $HfAl_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. тез. допов. I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 27–29 березня, 2018; с. 103 (заочна участь).
3. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Тернарні алюмогерманіди $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$. Тези допов. X Всеукраїнської

наукової конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2018”, м. Харків, Україна, 23–25 квітня, 2018; с. 35–36 (*заочна участь*).

4. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура алюмогерманіду $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н39 (*очна участь*).

5. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Prots, Yu.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the compound Zr_5AlGe_3 . Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 106 (*очна участь, стендова доповідь*).

6. **Марискевич, Д.**; Токайчук, Я.; Аксельруд, Л.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н30 (*очна участь, стендова доповідь*).

7. **Maryskevych, D. T.**; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Zr_5Al_{0,41}Sn_{2,59}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 51 (*дистанційна участь, стендова доповідь*).

8. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Тернарні сполуки системи Zr–Al–Sn (600°C). Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 87–88 (*дистанційна участь, стендова доповідь*).

9. **Maryskevych, D.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compounds $HfAl_{2,67}Sb_{0,33}$ and Hf_2AlSb_3 . Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 91 (*дистанційна участь, стендова доповідь*).

10. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Кристалічна структура тернарних сполук системи Zr–Al–Ge. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2019 рік (*очна участь, усна доповідь*).

11. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Фазові рівноваги та кристалічна структура тернарних сполук у системі Zr–Al–Ge за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2020 рік (*дистанційна участь, усна доповідь*).

12. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Система Zr–Al–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2021 рік (*дистанційна участь, усна доповідь*).

13. **Марискевич, Д. Т.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Система Hf–Al–Sb при 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2022 рік (*очна участь, усна доповідь на пленарному засіданні*).

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 встановлення фазових рівноваг у потрійних системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$

при 600°C, синтезу нових тернарних сполук, визначення їхньої кристалічної структури та кристалохімічного аналізу.

Отримані результати збагачують та розширюють теоретичне та практичне розуміння неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Ці відомості можна використати у навчальних і довідкових матеріалах, а також у курсах для студентів природничих напрямів у закладах вищої освіти.

Результати дослідження взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} включено в лекційний курс і лабораторний практикум дисциплін «Кристалохімія», «Фізико-хімічний аналіз багатокомпонентних систем», «Металознавство» та «Методи визначення кристалічної будови речовини», 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 відомості про характер взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} і кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах, є важливими для неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. На основі одержаних результатів можна прогнозувати взаємодію компонентів у ще не досліджених системах за участю перехідних *d*-металів з алюмінієм чи іншими металами 13 групи та *p*-елементами 14 і 15 груп періодичної системи і здійснювати ідентифікацію фаз під час розробки матеріалів. Ізотермічні перерізи діаграм стану і кристалохімічні особливості структур тернарних сполук використовують під час викладання фахових навчальних дисциплін для бакалаврів і магістрів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database, США, Швейцарія, Японія. Кристалографічні параметри та масиви дифракційних даних тернарних сполук поповнили бази даних Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (8 сполук) і Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (9 сполук).

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 фаховому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 6/11 від 24 листопада 2023 року). Під час обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висловлено.

Дисертаційна робота Марискевича Данила Тарасовича «Системи {Zr,Hf}–Al–*M* (*M* = Si, Ge, Sn, Sb): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» є завершеною науковою працею, в якій, у межах поставлених завдань, встановлено характер взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем (600°C), визначено параметри кристалічної структури тернарних сполук, здійснено їхній кристалохімічний аналіз, проаналізовано

закономірності утворення тернарних сполук у досліджених системах, виведено загальні кристалохімічні закономірності.

Основні результати роботи відображено у 5 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 9 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 Марискевича Д.Т. «Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» 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 Марискевича Данила Тарасовича, 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 $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» Марискевича Данила Тарасовича рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

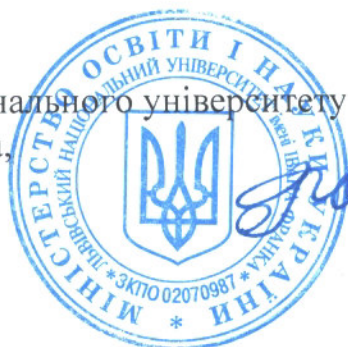
Головуюча на засіданні фахового семінару,
кандидат хімічних наук, доцент

Світлана ПУКАС

24.11.2023 р.

Підпис доцента Світлани Пукас засвідчую.

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА