

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Марискевича Данила Тарасовича

“Системи  $\{Zr,Hf\}-Al-M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ):

фазові рівноваги та кристалічні структури сполук”,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

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

### Актуальність тематики дослідження

Фундаментальні дослідження у галузях неорганічної хімії, фізико-хімічного аналізу багатоконпонентних металевих систем та кристалохімії інтерметалідів є першоосною на шляху пошуку нових матеріалів. Сполуки і сплави з цирконієм та гафнієм є важливими для ядерної енергетики, оскільки володіють низкою конструкційних властивостей: високою жароміцністю, малим коефіцієнтом розширення, корозійною стійкістю у агресивних середовищах. Легкі конструкції на основі алюмінію забезпечують підвищення міцності та зниження ваги виробів, тому традиційно знаходять застосування у різних галузях машинобудування. Властивості силіцію, германію, стануму і стибію передбачає їх використання як легуючих добавок для підвищення техніко-експлуатаційних характеристик матеріалів. Тому дисертаційна робота Марискевича Д. Т., присвячена дослідженню взаємодії цирконію і гафнію з алюмінієм та *p*-елементами (Si, Ge, Sn, Sb), встановленню меж розчинності третього компонента у бінарних сполуках та областей гомогенності тернарних фаз, визначенню параметрів кристалічної структури синтезованих сполук та здійсненню їхнього кристалохімічного аналізу 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, “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності”, номер державної реєстрації 0121U107937.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

За результатами виконання дисертаційної роботи Марискевича Д. Т. вперше визначено фазові рівноваги і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $\{Zr,Hf\}-Al-M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ) за 600 °C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 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 дослідженими спорідненими системами як по  $d$ -елементах 4 (Ti) і 5 (Nb, Ta) груп, так і аналогу алюмінію (Ga); виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук; встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Результати дисертаційної роботи Марискевича Д. Т. дають можливість прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не досліджених системах за участю  $d$ -металів, алюмінію та  $p$ -елементів 14 і 15 груп періодичної системи,

а також 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 та 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).

### **Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота Марискевича Д. Т. викладена на 177 сторінках друкованого тексту і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів (в тому числі 49 таблиць та 78 рисунків), висновків, переліку використаних літературних джерел (155 найменувань) та додатку, який 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 компоненти досліджуваних систем, діаграми стану подвійних систем  $\{Zr,Hf\}$ – $\{Al,Si,Ge,Sn,Sb\}$  і  $Al$ – $\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ , що лімітують досліджувані потрійні системи, та найбільш споріднені потрійні системи  $\{Ti,Zr,Hf\}$ – $Al$ – $\{Si,Ge,Sn,Pb,Sb,Bi\}$ ,  $\{Ti,Zr,Hf\}$ – $Ga$ – $\{Si,Ge,Sn,Sb\}$  і  $\{Nb,Ta\}$ – $Al$ – $\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ , а також кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. На основі аналізу та систематизації літературних відомостей висунуто припущення

про характер взаємодії компонентів у системах  $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ .

**У другому розділі** описано вихідні матеріали, методи синтезу та дослідження зразків, використані у роботі, а також методологію кристалохімічного аналізу структур бінарних та тернарних сполук.

**У третьому розділі** дисертації приведені отримані результати дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем  $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$  при  $600^\circ\text{C}$  у повному концентраційному інтервалі, кристалічні структури тернарних германідів  $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$  і  $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ , які є першими представниками нових структурних типів, сполук стехіометричних складів  $TAl_{3-x}M_x$  ( $T = Zr, Hf; M = Si, Ge, Sn, Sb$ ) із структурами типів  $TiAl_3$  і  $UCuAl_2$ ,  $T_2AlSb_3$  ( $T = Zr, Hf$ ), які належать до структурного типу  $Zr_2CuSb_3$ , фаз  $T_5AlM_3$  ( $T = Zr, Hf; M = Ge, Sn, Sb$ ) зі структурою типу  $Hf_5CuSn_3$ , сполук  $Hf_5Al_{3-x}M_x$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ) з структурою типу  $Mn_5Si_3$  та сполук  $Zr_5Al_{3-x}M_x$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ) і  $Hf_5Al_{3-x}M_x$  ( $M = Sn, Sb$ ) із структурою типу  $Nb_5SiSn_2$ .

Загалом, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при  $600^\circ\text{C}$  в повному концентраційному інтервалі для восьми потрійних систем, встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких — нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур.

**В четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту. Проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у досліджених потрійних системах  $\{Zr,Hf\}-Al-M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ) та у споріднених  $Ti-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ ,  $\{Nb, Ta\}-Al-Si$ ,  $\{Ti, Zr\}-Ga-Si$  і  $Hf-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ , для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану; встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах та виведено загальні кристалохімічні закономірності.

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 Марискевичем Д. Т. 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 комплексу сучасних методів та інструментарію наукових досліджень, а також загальноновизнаного 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 Марискевича Д. Т. опубліковані у 5 статтях у фахових виданнях, у т.ч. 2 – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, та тези 9 доповідей на наукових конференціях, з них 5 – на міжнародних. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

## Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Системи  $\{Zr,Hf\}$ -Al- $M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук” та наукових публікаціях Марискевича Д. Т. відсутні порушення академічної доброчесності.

### Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У розділі 2, присвяченому методиці експерименту, дублюється опис одного із методів контролю складів синтезованих зразків, а саме метод рентгенофлюоресцентної спектроскопії за допомогою лабораторного аналізатора ElvaX Pro (у 2.1.2 і у 2.1.3). Однак, у результатах експериментальних досліджень не наведено прикладів застосування рентгенофлюоресцентної спектроскопії, як методу контролю складів синтезованих зразків.
2. В експериментальній частині роботи дещо обмежено наведено результати локального рентгеноспектрального аналізу. В основному вони стосуються підтвердження складів тернарних сполук. Чи проводились підтвердження складів синтезованих зразків у межах двофазних і трифазних полів?
3. Спостерігаються розбіжності у результатах рентгенівської дифракції та ЕДРС аналізу щодо фазового складу окремих зразків. Для прикладу, на стор. 89 (рис. 3.19) наведено дифрактограми зразків  $Zr_{25}Al_{62,5}Ge_{12,5}$  (а) і  $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$  (б), які ілюструють присутність додаткової фази, тоді як на зображеннях поверхонь шліфів цих же зразків (рис. 3.20) ідентифіковано лише основну фазу. Дані табл. 3.7, які містять деталі експерименту і кристалографічні характеристики для відповідних тернарних сполук  $ZrAl_{2,52}Ge_{0,48}$  і  $HfAl_{2,40}Ge_{0,60}$ , також не враховують додаткової фази. Подібні запитання виникають при порівнянні рис. 3.28 і 3.27 та рис. 3.37 і 3.38.
4. Кристалічну структуру двох синтезованих інтерметалідів визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу. Чи проводили уточнення параметрів структури цих сполук за даними рентгенівської порошкової дифракції для підтвердження стабільності сполук при температурі дослідження у масивних зразках?

5. При аналізі міжатомних відстаней у структурах окремих сполук (стор. 112, 116) найкоротші відстані описуються як такі, що вказують на “сильну взаємодію”. Бажано конкретизувати вид взаємодії.
6. У висновках варто зазначити перспективні напрямки дослідження окремих фізичних властивостей. У розділі 4, присвяченому обговоренню результатів проведеного дослідження, є приклад такого прогнозування щодо бінарних алюмінідів  $ZrAl_3$  і  $HfAl_3$ , а також тернарних сполук зі структурою типу  $TiAl_3$  (або надструктури  $UCuAl_2$ ), структури яких належать до найщільніших упаковок атомів. Зазначається, що їх можна рекомендувати для подальшого дослідження механічних властивостей, з метою створення конструкційних матеріалів із покращеними характеристиками.
7. Фізичні та хімічні властивості інтерметалідів залежать як від особливостей кристалічної структури, так і від природи хімічного зв'язку. Який тип хімічного зв'язку переважає у досліджених сполуках і які рекомендації щодо практичного застосування можна окреслити?

Наведені зауваження і побажання 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 Марискевича Данила Тарасовича “Системи  $\{Zr,Hf\}-Al-M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук”, подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах  $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$  та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , проведенню порівняльного аналізу досліджених систем між собою та зі спорідненими потрійними системами, визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, і виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей. Фундаментальне значення отриманих

результатів слугуватиме науковому 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 Марискевича Д. Т. “Системи  $\{Zr,Hf\}-Al-M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Sb$ ): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук” 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. (із змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 р. № 341 та від 19.05.2023 р. № 502), а її автор, Марискевич Данило Тарасович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

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

Марія КОНИК