

## РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Даниляк Марії–Олені Михайлівні на підставі прилюдного захисту дисертації “Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ )” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 05 червня 2019 року, протокол № 19/3.

Даниляк Марія–Олена Михайлівна, 1993 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила магістратуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2015 році за спеціальністю “Хімія”.

У 2018 році закінчила аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з листопада 2018 р до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України на кафедрі фізичної та колоїдної хімії.

**Науковий керівник:** Бойчишин Лідія Михайлівна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Здобувач має 20 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 6 статей (3 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 статті – у мультидисциплінарних виданнях, які індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus і мають імпакт-фактор, 1 – у інших наукових вітчизняних виданнях); 1 патент України на винахід, а також 13 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях, в тому числі:

1. Boichyshyn L. Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ ) in alkaline solution / L. Boichyshyn, M.–O. Danyliak, B. Kotur // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35(7-8). – P. 623–629.
2. Бойчишин Л. Наногіометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу  $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$  ( $REM = Y, Gd, Tb, Dy$ ) / Л. Бойчишин, М.–О. Даниляк, М. Партика // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2017. – Вип. 58. Ч. 2. – С. 507–514.

3. Бойчишин Л. Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$  (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі / Л. Бойчишин, М.–О. Даниляк, В. Андрусик // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2018. – Вип. 59. Ч. 2. – С. 491–498.

### **Офіційні опоненти:**

– доктор хімічних наук, доцент кафедри фізичної хімії, доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, м. Київ, **Роїк Олександр Сергійович** дав

### **позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Для підтвердження аморфності одержаних сплавів було використано рентгенографічний метод. Проте для встановлення однозначної відсутності нанокристалічної фази у загартованих стрічках бажано було додатково використати просвічуючу електронну мікроскопію. Необхідно також зауважити, що аморфній фазі у загартованих сплавах відповідає не тільки гало в межах  $2\theta = 35-55^\circ$ , а весь кутовий діапазон дифрактограм на рис. 3.1.
2. Аналіз функції радіального розподілу атомів (ФРРА), розрахованої із даних рентгенодифракційного дослідження АМС, дозволяє встановити із високою ступінню достовірності лише найбільш імовірну міжатомну відстань та координаційне число без розділення на типи міжатомних пар. Але навіть у цьому випадку необхідно брати до уваги похибки експерименту. Використаний у роботі аналіз, який дозволив встановити вклади різних атомних пар у ФРРА, не дає однозначних результатів. Для оцінки парціальних вкладів необхідно було використати моделювання структури аморфних сплавів.
3. Необхідно пояснити значну відмінність (до 20 порядків) між значеннями частотного фактору  $K_0$  (кількість центрів кристалізації) (табл. 3.9) у АМС в залежності від їх складу.
4. Із дисертаційної роботи незрозуміло: розподіл кількості зерен за розмірами було отримано тільки для однієї ділянки поверхні сплавів, чи отриманий результат (рис. 3.18 та 3.19) є результатом усереднення по декількох різних ділянках.
5. На ст. 65 вказується, що кінетичні залежності на рис. 3.6-3.8 вказують на перший порядок реакції утворення нанокристалів  $\alpha\text{-Fe}$ . Проте не вказано на основі яких даних було встановлено формування саме цієї нанокристалічної фази.
6. У таблицях 3.1 – 3.4, 3.9, 3.10, 3.16 – 3.19, 3.25-3.27 не вказані похибки отриманих величин. З іншого боку результати у таблицях 3.11, 3.12 та 3.13

наведені з надлишковою точністю, незважаючи на задекларовану у підписах похибку  $\pm 5\%$ .

7. Дисертація написана та оформлена на хорошому рівні, однак зустрічаються деякі термінологічні та стилістичні описки. Наприклад, по тексту дисертації зустрічається позначення температури як у Кельвінах, так і у градусах Цельсія. На ст. 4 потрібно вказувати “зміна ентропії”, а не “ентропія”. Необхідно писати, що у аморфній структурі відсутня “трансляційна симетрія”, а не “комірка” (на ст. 15). На ст. 25 замість “Антикорозійна тривкість” краще вживати “Корозійна стійкість”. Рисунок 1.4 містить похибки масштабу висот поверхні аморфного сплаву.

– кандидат хімічних наук, завідувач відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної Академії Наук України (м. Львів)

**Киця Андрій Романович дав позитивний відгук із зауваженнями:**

- ✓ с. 60 – необхідно обґрунтувати відповідним посиланням твердження «Відомо, що вміст Nb зумовлює формування дифузійних шарів у об’ємі сплаву та запобігає росту та об’єднанню наночастинок.»
- ✓ на рисунках 3.6 – 3.8 не наведені експериментальні точки, а лише лінійні апроксимації;
- ✓ в таблицях 3.11 – 3.13 наведено забагато значущих цифр;
- ✓ доцільніше використовувати терміни «диференційна скануюча калориметрія» (в роботі «диференціальна»), «енергодисперсійна спектроскопія» (в роботі енергодисперсійна мікроскопія, с. с. 91, 100); одночасно використовуються терміни «Х-промені» і «рентгенівські промені», є окремі невдалі чи неправильні вирази, зокрема: «в залежності» (с.17), «дані оброблені за допомогою» (краще вжити – «опрацьовані», с. 47), «за рахунок» (с. с. 79, 84), тощо; в окремих випадках доцільніше використовувати «імовірно» замість «очевидно» (напр., с. 101: «...що очевидно, пов’язано з утворенням нанокристалів  $\alpha$ -Fe», з наведених в роботі результатів це цілком імовірно, однак не очевидно);
- ✓ зустрічаються невдало побудовані речення, зокрема:
  - с. 62: «Оскільки досліджувані сплави містять найбільшу кількість базового металу, тому переважають однорідні атомні пари атомів Fe-Fe, а із змішаних Fe-Nb та пари атомів одного виду атомів, наприклад, Nb-Nb, Dy-Dy.»;
  - с. 100: «Ніобію на поверхні виявлено у  $\sim 2$  рази більше, як і контактній поверхні усіх досліджених сплавів.»;
  - с. 101: «Однак, на зовнішній поверхні вміст Fe виявлено більше, що очевидно, пов’язано з утворенням нанокристалів  $\alpha$ -Fe.»;
- ✓ назва Розділу 2 у Змісті та тексті роботи не співпадає;
- ✓ висновки до дисертаційної роботи варто було б пронумерувати;

- ✓ Розділ 3 дисертаційної роботи є досить об'ємним (78 сторінок), містить велику кількість експериментального матеріалу, однак, на мою думку, є слабо структурованим – можливо варто було б розділити його на 2 окремі частини.

1. Незважаючи на велику кількість експериментального матеріалу, в тексті роботи

а) не вказано, в якій атмосфері проводилися ДСК-дослідження і, відповідно, не аргументовано природу піків на ДСК-кривих – чи це кристалізація, чи окиснення поверхні;

б) з ДСК-кривих автор визначає 3 температури (рис. 2.1, с. 47) для кожного максимуму і зазначає, що такі температури відносяться до різних стадій формування нанокристалів (зародження, росту нанокристалічної фази і сталої швидкості утворення нанокристалів), однак таке твердження в роботі аргументується недостатньо;

в) механізм кристалізації досліджуваних АМС описаний лише в Розділі 1 (с. 25) на основі літературних даних і тільки для першої стадії, водночас, оскільки автор в своїй роботі звернула увагу на активаційні параметри другої стадії кристалізації, то варто було б більш докладно дослідити фазові перетворення, які відбуваються на цьому етапі;

г) слабо акцентована увага на очевидних якісних відмінностях ДСК-кривих вихідного та легованих АМС, зокрема немає жодної згадки про ендотермічний ефект, який чітко видно на рис. 3.5 (б, крива 1);

2. На с. 70 автор написала: «Частотний фактор  $K_0$  є прямим результатом зіткнень реакційноздатних атомів.» ( $K_0$  не може бути результатом, а лише деякою характеристикою).

3. Автор вказує, що «Заміна 2 ат. % заліза на RE у базовому сплаві  $Fe_{84}Nb_2V_{14}$  призводить до збільшення енергії активації в 2-2,5 рази.» (с. 70), однак не уточнює, що таке твердження є справедливим лише для першої стадії кристалізації.

4. Щодо зміни елементного складу на контактній поверхні АМС після відпалу на повітрі і обробки HF. Автор стверджує, що HF розчиняє поверхневі оксиди і гідроксиди, однак ніяк не коментує збільшення кількості В+О після витримання зразка в кислоті. Зокрема, вміст В+О для зразка АМС легованого Ду після витримання в кислоті зростає вдвічі (Табл. 3.11 і 3.12).

5. В роботі автор докладно аналізує зміну вмісту металів на зовнішній поверхні АМС, водночас не пояснює, чому при відпалі АМС у вакуумі кількість В+О зростає в 3–10 разів, а при відпалі на повітрі вміст В+О залишається практично незмінним (у випадках вихідного АМС і АМС-Ду навіть знижується).

6. Автор стверджує, що «Підвищення температури до 298 К помітно знижує густину розчину КОН, що викликає миттєві зміни подвійного електричного шару, особливо, у межах  $-0,5 - +0,5$  В, тобто у області пасивації поверхні» ілюструючи це рисунком 3.35 (с. 115.). Однак, якщо детальніше розглянути цей рисунок, то бачимо, що зміна температури на 5 градусів не впливає на електрохімічну поведінку нелегованого сплаву, а лише на поведінку АМС-У і АМС-Ду. Тобто спостережувані на рисунку 3.35 (б, в) артефакти не можна пояснювати зміною характеристик робочого розчину. Імовірно, причина в чомусь іншому.

### **На автореферат та дисертацію надійшло 11 відгуків:**

1. Відгук за підписом завідувача відділу корозійного розтріскування металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України член-кореспондента НАН України, доктора технічних наук, професора **Хоми М.С.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Яку сторону АМС досліджували на корозійну тривкість – контактну чи зовнішню?
2. Яка швидкість розгортки потенціалу при циклічній вольтамперометрії?
3. За якого потенціалу досліджували електрокаталітичні властивості АМС при виділенні водню?
4. Чим зумовлений вибір температури лужного розчину, що відрізняється лише на 5 °С та яка похибка її вимірювання?

2. Відгук за підписом завідувача кафедри фізики твердого тіла Запорізького національного університету, доктора фізико-математичних наук, професора **Гіржона В.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Як за результатами рентгенографічного методу встановлювався аморфний стан сплавів та як впливають добавки РЗМ на ближнє впорядкування атомів;
2. Для встановлення температур фазових переходів використано метод скануючої диференціальної калориметрії. Як видно із рисунка 1 ДСК-криві містять не лише екзомаксимуми, але й ендомаксимуми. Чим можна пояснити ендоефекти при структуруванні аморфних сплавів;
3. Оптимальним методом для дослідження поверхні різних матеріалів є атомно-силова мікроскопія, з авторефераті, не вказано, яка площа поверхні використовувалась при дослідженні і чи сканування поверхні сплаву дає усереднений результат.

3. Відгук за підписами наукового керівника кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», декана хіміко-технологічного факультету, заслуженого діяча науки та техніки України, доктора технічних наук, професора **Астреліна І.М.**, доцента кафедри ТНР, В та ЗХТ Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кандидата хімічних наук **Іваненко І.М.** та асистента кафедри ТНР, В та ЗХТ Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кандидата технічних наук **Феденко Ю.М.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. На с. 11 автореферату автор посилається на методика Вікерса для визначення мікротвердості АМС на основі Fe, не вказавши при цьому кількісну величину мікротвердості (є лише фраза «помітно більшою»); загальновідомо, що згідно методики Вікерса, мікротвердість вимірюється в  $\text{кгс/мм}^2$  (міжнародне позначення  $H_v$ );

2. На с. 13 автореферату у висновках до дисертації автор використовує фразу «досліджено АМС систем  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )»; слід відмітити, що, згідно вимог до висновків дисертацій, у них повинні міститися не загальні фрази (на кшталт вищезазначеної), а конкретна інформація: цифри, показники, спостереження, основні моменти роботи тощо; окрім цього, треба позначити об'єм  $\text{H}_2$  не в  $\text{мл/см}^2$ , а  $\text{см}^3/\text{см}^2$ ;

3. Заключення автора про те, що «температури кристалізації  $T_1$   $T_2$   $T_3$  помітно підвищуються унаслідок легування ...» (абз. 1, с. 10) виглядає не достатньо обґрунтованим, оскільки на ДСК-кривих присутні лише по два максимуми (Рис. 1, с.9).

4. Відгук за підписами завідувача відділом фізико-хімічних методів протикорозійного захисту металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, доктора технічних наук **Зіня І.М.**, старшого наукового співробітника, кандидата технічних наук **Слободян З.В.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Висновки про корозійну тривкість АМС варто було б підкріпити значеннями струмів корозії, що дало б можливість порівняти корозійну тривкість АМС з іншими корозійнотривкими сплавами.

5. Відгук за підписом доцента кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, кандидата хімічних наук, доцента **Янчука О.М.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. З автореферату не можна зробити висновки щодо елементного складу і морфології відпалених стрічкових сплавів. В таблиці 2 і на рис. 2 мова йде про вихідні сплави. Чи суттєво змінюються ці характеристики після відпалу. Згадується утворення окисно-гідроксидних шарів, але немає конкретики.
2. Чи існує кореляція між різними властивостями сплавів та електронною структурою рідкісноземельних металів, які є легуючими добавками?
3. Висновки у авторефераті є надто розлогіми і займають майже дві сторінки.
4. Індеси УДК стосуються аморфних речовин, каталізу та фазових рівноваг. Не висвітлено елементного складу та електрохімічних методів дослідження. Груба помилка у складі УДК – дублювання індексів з однієї теми (544.23:544.234:544.234.2) та використання коми як розділового знаку.

6. Відгук за підписом завідувача кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, доктора фізико-математичних наук, професора **Мудрого С.І.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Недоліком роботи є те, що в ній не обгрунтовується чому саме рідкісноземельні елементи додавались у кількості 2 ат.%.

7. Відгук за підписом декана хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, професора кафедри неорганічної хімії, кандидата хімічних наук, професора **Калугіна О.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Як саме змінюється мікротвердість АМС внаслідок температурної обробки?

8. Відгук за підписом доцента кафедри хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького, кандидата хімічних наук, доцента **Лут О.А.**

Відгук позитивний без зауважень.

9. Відгук за підписом завідувача відділу кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, старшого наукового співробітника, доктора фізико-математичних наук **Носенка В.К.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Чи існує взаємозв'язок між значенням мікротвердості АМС та температурою формування кристалічних фаз в аморфній матриці?
2. Не вказано, чи атоми РЗМ безпосередньо беруть участь у електрокаталізі за рахунок різного ступеня окиснення, чи активізують каталітичну активність основного компоненту сплаву – Fe?

10. Відгук за підписом завідувача кафедри хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції Інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, доктора хімічних наук, професора **Кобаси І.М.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. З тексту автореферату не зовсім зрозуміло чим зумовлений вибір відсотка заміни основного компоненту Fe (2 ат %) на RE.
2. На жаль, в авторефераті не достатньо інформації щодо використання легованих сплавів як електродів реакції виділення водню. Не зрозуміло, чому дослідження процесу виділення водню при потенціостатичному режимі проводилися лише протягом 1 год? Як поведуть себе створені матеріали при більш тривалому використанні?

11. Відгук за підписом завідувача кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», доктора технічних наук, професора **Сахненко М.Д.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Значну частину тексту автореферату (6 сторінок) відведено опису кваліфікаційних ознак дисертації, як саме і основному змісту роботи. При цьому в тексті 25 разів зустрічається термінологічна конструкція «сплави або системи  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  (RE = Y, Gd, Tb, Dy)», хоча ніякі АМС іншого складу не досліджувались, та півсторінки автореферату на це витрачено. Тому, імовірно, через брак обсягу автореферату для викладання основного матеріалу значна частина результатів надана декларативно, без аналізу та числових значень отриманих параметрів АМС.
2. В пункті «Наукова новизна» (с. 3-4) мова йде про кристалізацію АМС, згадуються дві стадії процесу і надано відомості про першу, але в авторефераті відсутня інформація про другу стадію, як і відомості про «кінетичні параметри процесу кристалізації аморфних сплавів...» (с.2) – як одного із завдань дослідження.
3. При описі практичного значення роботи (с.4) наведено інформацію про апробацію результатів, які показали, що «..досліджені наноматеріали можуть бути використані для формування захисних корозійностійких та зносостійких покриттів на знаряддях ґрунтообробної техніки». Виникає питання – чи не занадто коштовними будуть такі «знаряддя», як наносити аморфну плівку на їх поверхню і т.і.
4. Щодо визначення електрокаталітичних властивостей покриттів АМС в реакції виділення водню (с.12), то по-перше, без конкретних значень тафелівських коефіцієнтів вести мову про електрокаталіз недоречно, бо



необхідно з чимось порівнювати, а по-друге, не зрозуміло, про які струми обміну йде мова. При ранжуванні АМС за об'ємом виділеного водню більш переконливим було би співставлення цього показника з параметрами шорсткості покриттів.

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

**1. Професор Яремко З.М.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Щодо зауваження, то я його озвучив у запитанні: «Що по кількості виділеного водню не можна судити про електрокаталітичну активність зразків». І цей ряд який ви представили, ряд сплавів – за кількістю виділеного водню не говорить про зміну електрокаталітичних властивостей. Також висновки є дещо загальні, їх потрібно конкретизувати і конкретніше сформулювати, бо так, як там написано окремі висновки – то загальні фрази, які можна сформулювати без проведення дослідження.

**2. Професор Аксіментьєва О.І.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Але в одночас є багато питань, я вже не кажу про ДСК і інтерпретацію даних, я і на кафедрі наполягала: Дайте розмірний фактор, Ви ж маєте: таблички є, порашовані радіуси є і так далі, треба було обов'язково сказати і показати, що нанокристалізація, тобто йде утворення нанокристалів от таких то розмірів, орієнтовно оцінити, ніхто не каже, що це істинні розміри, але принаймні їх можна порівняти, якщо вони одним методом зроблені. Також мені трошки не вистачило і при обговоренні даних імпедансної спектроскопії, ми і на кафедрі зауважували, щоб надати еквівалентну схему: ми не розумієм про що Ви говорите, що таке R1, що таке R2 і так далі. Я вважаю, що це трохи упущення. Найбільша проблема, це звичайно, електрокаталітичні властивості, і на кафедрі ми їх обговорювали, і дуже багато в нас було обговорень, моментів і так далі. Потім погодились, що ми не будем так дуже наполягати на електрокаталітичних властивостях, те що ефективність зростає, ніхто не каже що ні, дійсно зростає площа поверхні, зростають струми. Але, я не думаю, що було би важко оцінити потенціали виділення водню для різних сплавів, так ви ж і мали певні криві, навести як міняються параметри рівняння Тафеля, а тут в залежності від температури вони не змінні. Правильно, температуру на 5° міняють, вони і не повинні змінюватися, це доказ, звичайно, стабільності цих електродів і так далі. Але, ніяким чином, не є доказом їх електрокаталітичних властивостей.

**3. Професор Решетняк О.В.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Чого мені власне сьогодні забракло в цій доповіді: дослідники зупинилися на стадії нанокристалізації, про те мені здається, що треба було би досліджувати це явище далі аж до повної кристалізації от такого сплаву, зокрема важливо було би знати, які фази існують, коли сплав повністю є кристалічний. Як швидко, власне, можливий перехід від аморфного сплаву в повністю кристалічний і так далі.

**4. Професор Дібрівний В.М.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Зрештою щодо багатьох раніше висловлених зауважень я згоден, але тим не менш робота ставить більше питань, аніж дано на них відповідей.

**5. Професор Котур Б.Я.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

**6. Професор Обушак М.Д.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

**7. Професор Каличак Я.М.,** професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 12 членів ради.

«Проти» – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

### **ВИСНОВОК**

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Даниляк Марії–Олени Михайлівни** на тему **“Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ )”**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Дисертаційна робота **Даниляк Марії–Олени Михайлівни** присвячена дослідженню впливу елементного складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних металевих сплавів  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb,$

Dy). Зазначені дослідження дають змогу розширити обсяг відомостей про особливості структури і морфології поверхні аморфних матеріалів, а також впливу зовнішніх факторів та композиційного складу поверхні аморфних сплавів на їхні властивості.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України по держбюджетних темах: «Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів» (номер державної реєстрації 0115U003263, 2015–2016 рр.); «Наноккомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями» (номер державної реєстрації 0117U001235, 2017–2019 рр.); «Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами» (номер державної реєстрації 0117U001236, 2017–2019 рр.).

### **Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:**

Вперше проведено комплексне дослідження впливу елементного складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ ).

Показано, що процес кристалізації  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ ) відбувається у дві стадії. Вперше виявлено, що для першої стадії характерний двовимірний ріст нанокристалів у аморфній матриці досліджуваних АМС. При цьому заміна 2 ат. % Fe базового АМС на 2 ат. % RE підвищує температуру нанокристалізації легованих RE АМС на  $\sim 110$  К та збільшує енергію активації нанокристалізації в 2–2,5 рази.

Методом атомно-силової мікроскопії встановлено, що внаслідок легування рідкісноземельними металами сплаву  $Fe_{84}Nb_2V_{14}$  та термообробки збільшується шорсткість його поверхні на 0,31 – 8,75 нм залежно від складу сплаву, що зумовлено її структурними змінами та високотемпературним доокисненням.

Оцінено вплив елементного складу та термообробки на механічні властивості АМС. Вперше виявлено, що RE-легування сплаву  $Fe_{84}Nb_2V_{14}$  збільшує мікротвердість досліджених АМС, а відпал за температури нанокристалізації зменшує різницю між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів. Заміна атомів Fe на 2 ат. % RE АМС  $Fe_{84}Nb_2V_{14}$  сприяє підвищенню корозійної тривкості як у вихідному, так і у відпаленому стані.

АМС систем  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ ) апробовано в реакціях виділення водню. За результатами структурних, морфологічних та

електрохімічних досліджень встановлено, що такі АМС є електродами тривалої дії.

### **Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:**

Достовірність результатів експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступною обробкою даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 20 друкованих наукових працях. Всього опубліковано 6 статей (3 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 статті – у мультидисциплінарних виданнях, які індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus і мають імпакт-фактор, 1 – у інших наукових вітчизняних виданнях), 1 патент України на винахід і 13 тез доповідей на міжнародних та Всеукраїнських конференціях.

За результатами перевірки на схожість тексту дисертації програмою UNICHECK фірми ТОВ «Антиплагіат» встановлено, що запозичень, використання ідей, наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

### **Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:**

Одержані у дисертаційній роботі результати мають теоретичне значення для прогнозування впливу легуючих RE та термічного відпалу на властивості АМС, що сприятиме розширенню галузей застосування аморфних та нанокристалічних сплавів. Згідно проведеної апробації (ТОВ «МЕЛТА», м. Київ, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) досліджені матеріали можуть бути використані для формування захисних корозійностійких та зносостійких покриттів на знаряддях ґрунтообробної техніки, а також як електроди виділення водню. Оригінальність технічних рішень підтверджена патентом України на винахід.

Результати дисертаційної роботи впроваджуються у навчальний процес підготовки магістрів на хімічному та фізичному факультетах Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема, при викладанні дисциплін «Синтез та фізико-хімічні властивості наноструктурованих систем», «Фізика кластерних і наноструктурних систем», «Фізика неупорядкованих систем», «Корозія та антикорозійний захист», «Функціональні матеріали» тощо. Відомості про кінетику наноструктурування аморфних металевих сплавів та їхні властивості можуть бути використані в інших навчальних закладах України з хімічним, фізичним та матеріалознавчим профілями.

За обсягом досліджень, новизною, практичною цінністю і науковим рівнем дисертація **Даниляк Марії–Олени Михайлівни** на тему **“Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ )”** є завершеною у межах поставленої мети науковою працею та містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які вирішують завдання встановлення впливу елементного складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ ), що має значення для фізичної хімії та суміжних галузей – матеріалознавства, неорганічної хімії, хімії і фізики поверхні.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія та вимогам пп. 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2016 року, та вимогам МОН України до кандидатських дисертацій щодо обсягу досліджень, новизни, практичної цінності та наукового рівня, а її автор **Даниляк Марія–Олена Михайлівна**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

На підставі результатів таємного голосування та прийнятого висновку спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка присуджує **Даниляк Марії–Олени Михайлівни** науковий ступінь кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Головуючий на засіданні,  
голова спеціалізованої вченої ради  
Д 35.051.10, д.х.н., професор

Каличак Я.М.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.051.10, д.х.н.,  
професор

Яремко З.М.

М.П. «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.

Підписи проф. Каличака Я.М. та Яремка З.М. засвідчую.

Вчений секретар  
ЛНУ ім. І. Франка, доцент

Грабовецька О.С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року.

Видано диплом \_\_\_\_\_  
(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)