

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Климентій Настасії Олегівни****“Системи {Sc, Ti, V}–Cu–Al: фазові рівноваги, кристалічні структури, механічні та електричні властивості”**,*представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія*

Дослідження взаємодії компонентів у складних системах, вивчення кристалічної структури та фізичних властивостей сполук, що в них утворюються є основою пошуку нових матеріалів для сучасної техніки. Дисертаційна робота Климентій Настасії Олегівни присвячена вивченню систем {Sc, Ti, V}–Cu–Al: виявленню нових тернарних сполук і областей гомогенності на їх основі та на основі більш простих сполук; дослідженню в повному концентраційному інтервалі фазових рівноваг через побудову їх ізотермічних перерізів при 800 °С; встановленню чи уточненню кристалічної структури фаз, що утворюються; визначенню температур фазових переходів одержаних фаз, вимірюванню механічних та електричних властивостей деяких зразків систем. Завдання, що поставлене перед дисертантом, передбачало досить великий об’єм експериментальної роботи та теоретичного обговорення і порівняльного аналізу одержаних результатів із відомими для споріднених систем.

Дисертаційна робота виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за трьома держбюджетними темами “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (2015-2017 рр., № державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (2017-2020 рр., № державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (2018-2020 рр., № державної

реєстрації 0118U003609), що свідчить про актуальність проблематики досліджень, викладених у дисертаційній роботі.

Представлена робота є викладена на 170 сторінках тексту (164 сторінки без додатків). Містить 85 рисунків та 65 таблиць. Список літератури включає 188 найменувань. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до робіт такого рівня. Вона складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 4 розділи (огляд літератури, методика експерименту, результати експерименту та обговорення результатів), висновків, списку використаних джерел та додатків.

У **вступі** розкривається актуальність теми, вказується на зв'язок з науковими програмами, планами, темами, визначається мета та основні напрямки дослідження, вказується наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача, місця апробації результатів роботи, публікації, короткі відомості про структуру і обсяг роботи.

Перший розділ – літературний огляд включає відомості по проблемі дослідження, що охоплюють значний часовий період (1929-2019 рр.) Автором описуються діаграми стану подвійних систем, що обмежують досліджувані, раніше вивчені ізотермічні перерізи потрійних систем-аналогів, а також кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються. Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних. Встановлено, що раніше система Sc–Cu–Al побудована при 500 °С в інтервалі до 33,3 ат.% Sc та в певній мірі досліджені 16 аналогічних систем R–Cu–Al (R = Sc, Y, La-Lu). Представлено дослідження системи Ti–Cu–Al при 500, 540, та 800 °С та 4 споріднених систем T–Cu–Al (T = Zr, Hf, Nb, Ta). Приведено результати досліджень системи V–Cu–Al при 600 та 900 °С. Встановлено, що практично всі склади інтерметалічних фаз потрапляють в область концентрацій до 33,3 ат.% РЗМ. Охарактеризовано 20 структурних типів, в яких кристалізуються тернарні сполуки систем R–Cu–Al, 8

структурних типів, у яких кристалізуються тернарні сполуки систем $T\text{-Cu-Al}$. Узагальнено, що системи, заявлені для досліджень $\{\text{Sc, Ti, V}\}\text{-Cu-Al}$, вивчені частково, або наявні дані щодо фазоутворення в них через протиріччя потребують уточнення. Слід відзначити висновки з огляду літератури, у яких автор поряд із аналізом відомих сполук і систем обґрунтовує перспективу дослідження. Викладена інформація стосується проблематики дослідження, носить вичерпний характер.

У **другому розділі** описано методику експериментальної роботи. Для виготовлення сплавів використовувалися високочисті метали з вмістом основного компонента $\geq 99,99$ мас. %. Автором розроблено методику виготовлення сплавів та підібрано умови їх термічної обробки. Дисертантом застосовується ряд методів дослідження одержаних зразків. Основним методом для встановлення фазових рівноваг виступав рентгенофазовий аналіз, результати якого підтверджувалися рентгенофлуоресцентною спектроскопією та локальним рентгеноспектральним аналізом для хімічного контролю складу та точного визначення вмісту компонентів у фазах окремих зразків. Приведено методики рентгеноструктурного аналізу (метод порошку і метод монокристалу) та розрахунків по визначенню і уточненню кристалічних структур, термічного аналізу для визначення температур плавлення і можливих фазових перетворень синтезованих фаз. Представлено методики вимірювання мікротвердості та вимірювання питомого опору. Для дослідження зразків та обробки інформації використовувались сучасне прецизійне обладнання і потужне програмне забезпечення.

Третій розділ присвячений результатам експериментального дослідження потрійних систем та структури сполук, які в них утворюються. Автором вперше на 98 сплавах (35 у першій, 36 у другій, 27 у третій системах) проведено детальний фазовий аналіз, у тому числі розраховані періоди елементарних комірок кожної із фаз, побудовано ізотермічні перерізи при 800°C трьох потрійних систем $\{\text{Sc, Ti, V}\}\text{-Cu-Al}$, уточнено та

визначено кристалічну структуру 11 тернарних алюмінідів, два з яких нові. Тернарні фази у системі Sc–Cu–Al утворюються при вмісті РЗМ до 50 ат.%, у системі Ti–Cu–Al до 33,3 ат.%. Система V–Cu–Al характеризується відсутністю тетрарних сполук та протяжними твердими розчинами на основі бінарних сполук. Для окремих зразків визначалися температурні межі існування фаз. Також фазовий склад низки зразків трьох досліджуваних систем підтверджувався мікрофотографіями поверхонь шліфів. Для семи сполук системи Sc–Cu–Al отримано температурну залежність електроопору, яка носить лінійний характер, а зразки проявляють металічний тип електричної провідності.

Слід відзначити широке використання для підтвердження результатів класичних методів дослідження. Одержані експериментальні результати систематизовані у вигляді таблиць, які представлені як в основному тексті дисертаційної роботи, так і в додатках до дисертації. Виходячи з наведених результатів, можна стверджувати високий рівень проведеної експериментальної роботи.

Четвертий розділ присвячений обговоренню одержаних результатів. Автором приводиться аналіз характеру взаємодії у досліджених системах та виділяються особливості в їх характері взаємодії та їх порівняння з раніше вивченими спорідненими системами. При переході Sc(R)→Ti(T)→V кількість тетрарних фаз зменшується, що пов'язується з електронною будовою вихідних елементів та розмірним фактором. Проведено порівняння системи Sc–Cu–Al зі спорідненими системами R–Cu–Al. Вказано, що для більшості цих систем характерні сполуки, що кристалізуються у таких СТ: CeMn_4Al_8 , MgZn_2 , MgNi_2 , CsCl та MnCu_2Al . В результаті постає картина спорідненості між будовою сполук, взаємозв'язки між структурними типами, в яких кристалізуються досліджувані сполуки, аналізуються зміни у структурі сполук, пов'язані зі зміною кількості атомів, що є добре ілюстроване рисунками. Описано розбіжності одержаного експерименту та літературних

даних по ізотермічному перерізу діаграми стану системи Ti–Cu–Al при 800 °С. Підтверджено наявність сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$ (СТ $ZrAl_3$) на ізоконцентраті 25 ат.% та ще двох – $TiCu_xAl_{3-x}$ (СТ Cu_3Au) $TiCu_2Al$ (СТ $MnCu_2Al$) зі значними областями гомогенності всередині потрібної системи і уточнено склад сполуки $TiCuAl$, яка виявилася складовою протяжної області гомогенності сполуки $TiCu_xAl_{2-x}$ (СТ $MgZn_2$). Встановлена рівновага $TiCuAl$ – Ti_2Cu , а не $TiCu_2Al$ – Ti_3Al . Узагальнено відомості (власні та літературні дані) про рівноваги та протяжність твердих розчинів в системі V–Cu–Al. Представлено кристалохімічні закономірності сполуки $Sc_3Cu_{7,49}Al_{7,51}$ (СТ $Sc_3Ni_{11}Ge_4$). Узагальнено відомості про сполуки еквіатомного складу RCu та RAI , так як між ними в деяких системах утворюються НРТР $RCu_{1-x}Al_x$, в межах яких параметри комірок збільшуються при заміщенні Cu на Al. Проведено аналіз електричних властивостей сполук системи Sc–Cu–Al, які мають металічний тип електричної провідності з лінійною залежністю $\rho(T)$ (11–310 К). Високе значення питомого опору для двох сполук ($Sc_6Cu_{24,1}Al_{11,9}$ та $Sc_3Cu_{7,49}Al_{7,51}$) пов’язується з особливостями кристалічної структури, а саме позиційним неупорядкуванням атомів. При аналізі значень мікротвердості чотирьох сполук системи Ti–Cu–Al вказано, що три з них характеризуються значно більшими значеннями цієї величини при зростанні вмісту Ti у порівнянні з усіма іншими сполуками. Найбільше значення притаманне для $TiCu_{0,72}Al_{1,28}$, що кристалізується в тетраедричній щільно упакованій структурі типу $MgZn_2$.

Висновки, що зроблені Климентій Н. О., стосуються усіх аспектів роботи і відображають суть одержаних результатів.

На завершення необхідно додати, що поставлене перед дисертантом завдання носить комплексний характер і вимагало від дослідника різнопланової фахової підготовки та ретельності при його виконанні. В цілому, дисертаційна робота Климентій Настасії Олегівни справляє позитивне враження, вона виконана на високому науковому рівні, містить

значний об'єм експериментальних досліджень. Результати, викладені в ній, є аргументованими. Основні результати роботи опубліковані в 11 наукових публікаціях, із яких 5 – статті у вітчизняних та зарубіжних фахових журналах (з них 3 у виданнях з імпаکت-фактором). Вони пройшли достатню апробацію на наукових конференціях (6 тез доповідей), в тому числі міжнародних. Зміст автореферату відображає в повній мірі основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання є чітким, а сама робота є добре оформлена і вичитана. Автореферат та опубліковані праці в повній мірі відображають результати та основні положення дисертаційної роботи, оформлення дисертації відповідає існуючим вимогам.

Проте до роботи є декілька зауважень:

1. Не зовсім вдало сформульовано об'єкт дослідження. Об'єктом виступають системи, а взаємодія компонентів у них – це вже предмет дослідження.
2. На деяких діаграмах (напр. рис.1.3, 1.4) і в тексті (напр. стор. 15) тверді розчини на основі бінарних сполук наведені їх стехіометричними складами, а тверді розчини на основі вихідних компонентів представлені сполуками в круглих дужках.
3. Якість рис. 1.3 не дозволяє побачити сполуку Cu_2Ti , хоча вона існує у інтервалі $875\text{-}890\text{ }^\circ\text{C}$.
4. При температурі $875\text{ }^\circ\text{C}$ на стор. 15 до рис. 1.3 записані два нонваріантні перетворення. Одне із них – евтектичний розпад $\text{L} \rightarrow \text{TiCu}_4 + \text{Ti}_2\text{Cu}$, а інше – твердофазне утворення сполуки Ti_2Cu_3 : $\text{TiCu}_2 \text{ ht} + \text{Ti}_3\text{Cu}_4 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}_3$. Чи таке можливо?
5. Формули сполук (особливо індекси) на всіх подвійних діаграмах та ізотермічних перерізах потрійних систем представлені дуже малим шрифтом – з діаграми прочитати неможливо.
6. Рис. 3.1 (Фазовий склад сплавів системи Sc–Cu–Al) та 3.2 (Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc–Cu–Al при $800\text{ }^\circ\text{C}$)

мали б надавати однотипну інформацію. Але зразок $\text{Sc}_{7,7}\text{Cu}_{30,8}\text{Al}_{61,5}$ є імовірно двофазним і містить фазу 1 та Al (чи навіть трифазним: $\text{Al}+1+\text{ScAl}_3$), а не фазу 1 та ScAl_3 , як вказано в тексті роботи. Також на рис. 3.1 зразки по перерізу, що представляє НРТР ($\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$), показані як три-, дво- і однофазні.

7. Не можна однозначно стверджувати, що термограми окремих зразків відповідають певним температурам плавлення (чи кристалізації) конкретних сполук, хоча розміщені і близько до них (особливо на рис. 3.12, 3.15, 3.16, 3.36).
8. Не вказано, за рахунок яких процесів, враховуючи літературні та експериментальні дані, із пониженням температури у системах {Sc, Ti}-Cu-Al змінюються склади тернарних фаз та рівноваги.

Зроблені зауваження ні в якій мірі не зменшують наукової цінності представленої роботи. Дисертаційна робота Климентій Настасії Олегівни “Системи {Sc, Ti, V}-Cu-Al: фазові рівноваги, кристалічні структури, механічні та електричні властивості” за актуальністю теми, обсягом та рівнем виконаних досліджень, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів і висновків відповідає всім вимогам, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Климентій Настасія Олегівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.


Кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії та технологій
Східноєвропейського національного
університету імені Лесі Українки

 Піскач Л. В.

Підпис к.х.н., доцента Піскач Людмили Василівни засвідчую:

Вчений секретар Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки



 Семенюк Л. С.