

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Корнієнко Оксани Анатоліївни на тему «Фазові рівноваги в системах оксидів *d*-елементів IV групи та оксидів лантаноїдів», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04–«Фізична хімія»

Актуальність теми дисертації

Матеріали на основі оксидів цирконію, церію та лантаноїдів використовуються для створення багатофункціональних покриттів, поліруючих сумішей і абразивів, компонентів нанoeлектроніки і сенсорних пристроїв, каталізаторів, твердих електролітів та в багатьох інших високотехнологічних галузях промисловості. Для покращення спеціальних характеристик таких матеріалів, розробки нових ефективних композицій на їх основі та визначення технологічних умов їх одержання ключовою інформацією є дані про властивості і температурно-концентраційні області існування фаз у відповідних системах. Тому дисертаційна робота Корнієнко О.А., присвячена дослідженню діаграм стану подвійних і потрійних системах оксидів цирконію та лантаноїдів, є, безумовно, актуальною.

Роботу було виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках: чотирьох відомчих тем (2012–2022 рр.); гранту молодим вченим «Фазові співвідношення в оксидних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Eu}$) як основа для створення керамічних електролітів для оксидних паливних комірок» (2011–2012 рр., № держреєстрації 0111U007099); гранту Президента України для обдарованої молоді для реалізації проекту «Розробка функціональної кераміки на основі оксидів цирконію, церію та лантаноїдів» (розпорядження Президента України від 14 грудня 2012 р. № 218); проекту Українського науково-технологічного центру № P513 «Фазові рівноваги в потрійних оксидних системах та вивчення оптично прозорих керамічних наноматеріалів» (2011–2014 р.); проекту МОН України «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (2015–2017 рр., № держреєстрації 0115U006618, 0116U005508); проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «Вивчення термобаричної і концентраційної стабільності фаз зі структурою типу перовскиту в потрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3$) для створення анізотропних текстурованих матриць» (2016–2017 рр., № держреєстрації 0116U005508, 0117U003167); проекту МОН України М/120–2019 (Україна–Білорусія) «Синтез та спікання фаз зі структурою перовскиту на основі оксидів лантану та лютецію, легуваних люмінофорами для оптично прозорої кераміки на їх основі» (2019–2020 рр., № держреєстрації 0119U102227, 0120U103922); проекту НАТО № G5769 «Лазерна кераміка для детекторів шкідливих речовин» (2020–2023 рр., № держреєстрації 68/1559). Все вказане вище вказує на актуальність і затребуваність результатів даного дисертаційного дослідження на національному і міжнародному рівнях.

Оцінка обґрунтованості наукових положень дисертації, висновків, їх достовірність і новизна

Представлені в дисертаційній роботі дослідження виконані на високому науковому рівні з використанням сучасного комплексу фізико-хімічних методів досліджень: рентгенівського фазового аналізу, растрової електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу, петрографії. Всі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації базуються на результатах цих досліджень, що взаємно доповнюють один одного, логічно витікають з них і, таким чином, є несуперечливими і достовірними.

Висновки, зроблені в дисертації, відповідають поставленим завданням, вирішення яких дозволило Корнієнко О.А. одержати ряд нових результатів, які становлять собою наукову новизну дисертації, найвагомішими з яких є:

результати систематичного дослідження фазових рівноваг у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) і побудовані п'ять фрагментарних та п'ять повних діаграм стану;

результати систематичного дослідження фазових рівноваг десяти потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) і побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем;

встановлені загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантанію і встановлені закономірності будови подвійних та потрійних діаграм стану систем;

результати прогнозу ізотермічних перерізів недосліджених діаграм стану систем рядів $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) при 1500°C і $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при $1900, 1600, 1250^\circ\text{C}$.

Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики

Діаграми стану бінарних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) і потрійних $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) і $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$), дані про структуру і властивості речовин формують теоретичний фундамент, необхідний для розробки нових матеріалів функціонального призначення, теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок, нелінійних лазерних середовищ і каталізаторів. Тим більше, що вибраний інтервал температур досліджень наближається до технологічних умов їх одержання.

Одержаний фактичний матеріал суттєво доповнює довідникові дані про фазові рівноваги в практично важливих системах. Встановлені загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантанію, закономірності будови подвійних та потрійних діаграм стану систем і зроблені на їх підставі прогнози суттєво доповнюють теоретичні уявлення в галузі фізичної хімії високотемпературних оксидних матеріалів.

Повнота викладу основних результатів дисертації

За матеріалами дисертації опубліковано 52 друковані праці: 25 статей у фахових виданнях, з яких 5 статей у журналах 1-го квартилю, та 4 статті у журналах 3-го квартилю, і 27 тез у збірниках конференцій. Вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації Корнієнко О.А. виконані в повному обсязі. Матеріали, опубліковані в наукових працях, в повній мірі відповідають змісту дисертаційної роботи і автореферату до неї.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел з 287 найменувань. Робота викладена на 462 сторінках, містить 163 рисунки, 59 таблиць та додаток.

Вступ дисертації достатньо повно розкриває сутність та сучасний стан досліджень, що присвячені фазовим рівновагам, структурі і властивостям матеріалів на основі систем оксидів цирконію та лантаноїдів. Автором обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета роботи, об'єкт, предмет, задачі та методи досліджень, сформульовано наукову новизну, визначено практичну цінність результатів роботи, наведено особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень, публікації за темою дисертації та структуру роботи.

У першому розділі наведено результати літературного огляду за темою дисертаційної роботи. Показано, що діаграми стану систем $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ на основі оксидів диспрозію та ітербію потребують додаткових досліджень, дані щодо будови діаграм стану $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) відсутні або мають суперечливий характер, діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) вивчені недостатньо, дані про діаграми стану систем рядів $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ обмежені або відсутні та потребують вивчення.

У другому розділі наведено вихідні реагенти, які використовувались для синтезу зразків. Ідентифікацію фаз та фазовий аналіз у системах проводили на основі даних рентгенівських, петрографічних та мікроструктурних досліджень. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційному мікроскопі МІН-8. Показники заломлення вимірювали у високозаломлюючих імерсійних середовищах. Мікроструктури зразків вивчали на шліфах відпалених зразків із використанням растрової електронної мікроскопії. Локальний рентгеноспектральний аналізу виконано у зворотньо відбитих електронах і у вторинних електронах. Склад зразків контролювали за допомогою спектрального і хімічного аналізів вибірково. Таким чином, у роботі застосовано традиційний і апробований комплекс методів фізико-хімічного аналізу, що дозволяє отримати достовірні результати дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах оксидів цирконію та лантаноїдів.

У третьому розділі проведено систематичне дослідження фазових рівноваг у подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) системах, за результатами якого представлено фрагменти п'яти та п'ять повних діаграм стану подвійних систем. Встановлено, що для систем

ряду $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ характерно утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази типу перовскиту LaLnO_3 . Встановлено, що в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ лантан ізоморфно заміщає катіони РЗЕ в усіх низькотемпературних (А, В, С) модифікаціях оксидів РЗЕ. Ширина областей твердих розчинів визначається співвідношенням іонних радіусів лантану та РЗЕ. Також встановлено, що для систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ зі зменшенням іонного радіуса лантанодів стабільними стають кубічні тверді розчини типу флюориту (F) та С-модифікації оксидів лантанодів. З пониженням температури області гомогенності зазначених твердих розчинів звужуються у всіх досліджених системах. Встановлено, що в концентраційному інтервалі 0–10 % (мол.) Ln_2O_3 для всіх систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення кубічних твердих розчинів типу флюориту при 600–1500°C, і що зазначений концентраційний інтервал може бути перспективним для створення нових матеріалів, оскільки вони будуть стабільними як в процесі виготовлення, так і в процесі експлуатації. Встановлено, що утворення впорядкованих фаз при зазначених умовах експериментів для всіх систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ не спостерігалось. З використанням літературних даних та одержаних результатів побудовано повну діаграму стану системи $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 900–2800°C. Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500, 1100 °C утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів і, що упорядкована фаза $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (δ) відповідає стехіометричному складу 40 мол. % Yb_2O_3 . Зі зменшенням іонного радіуса лантаноду від 0.093 нм (Dy^{3+}) до 0.087 нм (Yb^{3+}) будова діаграми стану подвійних систем на основі діоксиду цирконію та лантанодів ускладнюється за рахунок утворення впорядкованої δ -фази.

У **четвертому розділі** вивчено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1500 та 1100°C. Встановлено, що в досліджених системах нові фази не утворюються, а утворюються тверді розчини на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також фази зі структурою типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py) і фаза $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ). Встановлено, що ізотермічний переріз системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °C складається з семи однофазних (по одній В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 , F- CeO_2 , Py , Т- ZrO_2 , дві F- ZrO_2) десяти двофазних (С- Eu_2O_3 + В- Eu_2O_3 , С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 , С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 , дві Py + F- ZrO_2 , F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + Т- ZrO_2 , Py + С- Eu_2O_3 , Py + F- CeO_2 , Т- ZrO_2 + F- CeO_2) і чотирьох трифазних (С- Eu_2O_3 + F- CeO_2 + Py , С- Eu_2O_3 + F- ZrO_2 + Py , Py + F- ZrO_2 + Т- ZrO_2 , Py + F- CeO_2 + Т- ZrO_2) областей. В системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ утворюються неперервні області гомогенності на основі кубічних твердих розчинів типу флюориту (F) та С-модифікації оксидів РЗЕ і твердих розчинів на основі Т- та М- ZrO_2 , що розділені двофазними областями (F+С), (F+Т) та (Т+М). З пониженням температури утворюється область гомогенності на основі М- ZrO_2 . Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°C утворюються області твердих розчинів різної протяжності на основі вихідних компонентів, а також упорядкована δ -фаза. Область кубічних твердих розчинів на основі С- Yb_2O_3 направлена в бік твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки вони мають подібну структуру кристалічних ґраток. Будова ізотермічного перерізу при 1100 °C ускладнюється за рахунок утворення області гомогенності твердих розчинів на основі М- ZrO_2 . З підвищенням температури збільшується області існування кубічних твердих розчинів

типу флюориту і CaF_2 та упорядкованої δ -фази. В розділі також було показано, що у всіх досліджених системах тверді розчини зі структурою типу флюориту та їх гетерогенні суміші займають значну площу ізотермічних перерізів, а параметри елементарної комірки твердих розчинів типу флюориту змінюються лінійно зі зміною кількості легуючої домішки, що відповідає правилу Вегарда. В представлених системах ряду $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ спостерігається аліовалентне і ізовалентне заміщення при досліджених температурах.

У п'ятому розділі вивчені фазові рівноваги та побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1500 та 1250°C, і встановлено, що у досліджених системах утворюються тверді розчини на основі кубічної (F), із структурою типу флюориту, модифікації CeO_2 , моноклінної (B), кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій Ln_2O_3 та упорядкованої фази типу перовскиту LaErO_3 (R). Зі зменшенням іонного радіуса лантаніду звужується область гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 від 75 до 85 % (мол.) CeO_2 вздовж сторони обмежуючих систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), що пов'язано з відмінностями у їхній будові. Встановлено, що для систем церієвої підгрупи область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної C-модифікації оксидів лантанідів має найбільшу протяжність в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. Із зменшенням іонного радіуса лантаніду ця область зміщується в сторону кута оксиду лантаніда, що пов'язано з температурною стійкістю кубічної C-модифікації. У системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ при 1500°C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) модифікації CeO_2 , кубічної (C) модифікації Er_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 та упорядкованої фази LaErO_3 (R), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним спотворенням. Розчинність CeO_2 у кристалічній ґратці упорядкованої фази типу перовскиту становить ~ 1 % (мол.). Параметри елементарної комірки F- CeO_2 збільшується зі зростанням вмісту іону Ln^{3+} . Зроблено висновок, що закономірності зміни параметрів елементарних комірок, базуються на конкуренції двох факторів, серед яких середній іонний радіус та відштовхування між однойменно зарядженими іонами в кристалічній ґратці.

У шостому розділі вивчено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1600, 1500, 1250 та 1100°C. Встановлено, що у досліджених системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) утворюються тверді розчини на основі кубічної (F) зі структурою типу флюориту модифікації ZrO_2 , моноклінної (B), кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій Ln_2O_3 , тетрагональної (T) та моноклінної (M) модифікацій ZrO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). Встановлено, що в досліджених системах при 1500 С утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованих фаз зі структурою типу пірохлору і що протяжність областей гомогенності всіх фаз визначається співвідношенням іонних радіусів Zr^{4+} та Ln^{3+} в твердих розчинах заміщення та симетрією кристалічних ґраток. Зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} звужується області гомогенності твердих розчинів на основі B- Ln_2O_3 та A- La_2O_3 . В системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1500°C поле твердих розчинів на основі флюориту F- ZrO_2 зазнає розриву в області утворення упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору, що пов'язано з будовою граничних систем $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Встановлено, що утворення твердих розчинів зі структурою типу пірохлору в цих системах пов'язано

з заміщенням іонів La^{3+} іонами Ln^{3+} і навпаки. Зі збільшенням концентрації ZrO_2 спостерігається зменшення параметру елементарної комірки, тобто відбувається насичення кристалічної ґратки іонами Sm^{3+} , Eu^{3+} або Gd^{3+} . Однак при досягненні ~70 % (мол.) ZrO_2 параметри елементарної комірки дещо збільшуються, що характеризує заміщення іонів Ln^{3+} іонами La^{3+} , тобто насичення кристалічної ґратки іонами більшого розміру. Також за результатами досліджень надано коротку характеристику будови діаграм стану ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$.

У сьомому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про будову трикомпонентних систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$), та $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) і обмежуваних подвійних систем $\text{CeO}_2(\text{La}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$). Показано, що для систем ряду $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ характерно утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази типу перовскиту LaLnO_3 . Зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова зазначених діаграм стану за рахунок збільшення стабільності кубічних твердих розчинів С-типу та утворення впорядкованої фази типу перовскиту LaLnO_3 . Встановлено, що катіони лантану ізоморфно заміщають катіони РЗЕ в усіх низькотемпературних (А, В, С) модифікаціях оксидів РЗЕ. Ширина областей твердих розчинів визначається співвідношенням іонних радіусів лантану та РЗЕ. Область твердих розчинів А-типу тим ширша, чим ближчі розміри іонних радіусів La^{3+} та Ln^{3+} . Також показано, що параметри елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються, як в подвійних так, і, в потрійних, системах на основі діоксидів цирконію, церію та Ln_2O_3 змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда, що свідчить про утворення твердих розчинів заміщення. Спираючись на встановлені загальні закономірності будови діаграм стану подвійних та потрійних систем побудовано прогнози ізотермічних перерізів діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Yb, Lu}$) при 1500 °С та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb}$) при 1900, 1600 та 1250 °С. Показано, що для систем $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ церієвої підгрупи характерно утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу пірохлору. Отримані дані являються науковою основою для створення нових перспективних керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики і медицини і стали основою для визначення потенційних складів нових матеріалів функціонального та конструкційного призначення.

Зауваження по дисертаційній роботі

До змісту дисертаційної роботи та її автореферату можна зробити такі зауваження:

1. Назва дисертаційної роботи містить згадку про «оксиди *d*-елементів IV групи». Приймаючи до уваги те, що були досліджені системи тільки з діоксидом цирконію, назва роботи могла б бути більш конкретною.
2. Перші речення наукової новизни отриманих результатів і загальних висновків повторюють одне одного.

3. У розділі три представлені «п'ять повних діаграм стану подвійних систем» $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) і $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$. Якщо це «повні» діаграми стану, а не схематичні зображення, незрозуміло чому на рисунках і в тексті дисертації не наведені параметри відповідних нонваріантних фазових перетворень, хоча б оціночні. Тим більше це незрозуміло для системи $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, в якій наявні експериментальні дані з температур ліквідуса і солідуса?

4. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ демонструють існування протяжної області кубічних твердих розчинів на основі $\text{C--Yb}_2\text{O}_3$, для якої властиве багаторазове збільшення розчинності ZrO_2 і CeO_2 в $\text{C--Yb}_2\text{O}_3$ у порівнянні з подвійними системами. Нажаль, в роботі не надано зрозумілого пояснення цьому цікавому випадку, єдиному серед всіх досліджених систем. Пояснення, що «область кубічних твердих розчинів на основі $\text{C--Yb}_2\text{O}_3$ направлена в бік твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки вони мають подібну структуру кристалічних ґраток» не можна вважати вичерпним, адже така ситуація повторюється і для систем $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$), але не призводить до збільшення розчинності ZrO_2 і CeO_2 .

5. Також не надано пояснення, чому упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору (Py) в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ змінює напрямок області гомогенності з підвищенням температури? Так при 1500°C область гомогенності пірохлору (Py) розташовується переважно вздовж ізоконцентрати ZrO_2 , а при 1600°C направлена на Gd_2O_3 . Які фізичні причини визначають таку різницю? Зрозуміння причин, що призводять до топологічних особливостей діаграм стану, зазначених в даному і попередньому зауваженнях, є важливим для визначення загальних закономірностей будови діаграм стану в рядах систем, до якого прагне дисертантка.

6. З тексту дисертаційної роботи незрозуміло, чому прогноз будови ізотермічних перерізів діаграм стану систем ряду $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ виконаний саме при 1900 , 1600 та 1250°C . Більш очікуваною для прогнозування є температура 1500°C , при якій досліджені три системи ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Також незрозуміло, чому не зроблено більш очікуваний прогноз для інших систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$?

7. Дисертаційна робота і автореферат ретельно оформлені, але містять окремі неточності і технічні помилки. Так в рубриці «Об'єм і структура дисертації», сказано, що робота викладена на 323 сторінках, хоча дисертація містить 462 сторінки. У висновку 2 до Розділу 1 концентраційний інтервал наведено в градусах за шкалою Цельсія. При описі Розділу 2 в авторефераті написано, що «мікроструктуру вивчали ... з використанням даних локального рентгеноспектрального аналізу» (стор. 7, другий абзац). У останньому рядку сторінки 26 автореферату наведено гомологічний ряд $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$.

Зроблені зауваження не зменшують наукової цінності великого, цікавого і корисного дослідження.

Відповідність роботи вимогам, що ставляться до дисертацій

За ознаками актуальності теми дисертації, ступеню обґрунтованості наукових положень, висновків, їх достовірності і новизни, значення результатів роботи для науки і практики, достатньої повноти опублікованих основних результатів

виконаної роботи дисертація Корнієнко О.А. відповідає вимогам до докторських дисертацій. Положення і результати докторської дисертації не містять даних з її кандидатської дисертації.

Висновки про наукову роботу в цілому

На підставі викладеного вище можна зробити висновок, що представлена дисертаційна робота в цілому відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія та вимогам п.п. 9, 10, 12 Постанови Кабінету міністрів України № 567 від 24.04.2013 р «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів» зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, що надаються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук, а її автор Корнієнко Оксана Анатоліївна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Проректор з наукової роботи,
управління розвитком та міжнародних
зв'язків Донбаської державної
машинобудівної академії,
доктор хімічних наук, професор



М.А.Турчанін