

ВІДГУК
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА НА ДИСЕРТАЦІЮ
Юрченка Юрія Васильовича

ФАЗОВІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ ОКСИДІВ $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$,
де $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

(Київ, 2025, 233 с.)

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія

Фундаментальною проблемою фізичної хімії є фазові та хімічні рівноваги, в тому числі в оксидних системах. Фазові рівноваги оксидів РЗЕ викликають значний практичний інтерес завдяки унікальним люмінісцентним, твердоелектролітним, високотемпературнонадпровідним, каталітичним, сенсорним та іншим властивостям зазначених елементів. Рефракторні(тугоплавкі) оксиди перехідних d-металів, зокрема діоксиди гафнію та цирконію, широко відомі. Однак багатоконпонентні системи на їх основі вивчені ще недостатньо. Для них характерно утворення проміжних, іноді метастабільних фаз, що вимагають окремої уваги. Прогнозування діаграм стану, виконане методом теорії функціоналу густини є можливим, однак ці дані також потребують експериментальної верифікації. Отже, очевидною є актуальність вивчення фазових взаємодій в системі оксидів типу $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$, де $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ (особливо у високотемпературному діапазоні вище 1000 °С) як основи та стартової позиції для подальшого системного дослідження тріади склад — структура — властивості новостворених матеріалів.

Зв'язок з науковими програмами, темами, планами.

Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, а саме: «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2012–2014 рр., держ. № 0112U002087), «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2014–2016 рр., держ. № 0114U002431), «Фазові рівноваги та діаграми стану систем на основі рідкісних земель як фізико-хімічна основа для створення текстурованої кераміки багатофункціонального призначення» (2017–2019 рр., держ. № 0117U000254), «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка

багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр., держ. № 0120U100220), «Фазові рівноваги в системах на основі HfO_2 , ZrO_2 та Ln_2O_3 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2023–2025 рр., держ. № 0123U100970); проекту МОН України «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (2015–2017 рр., держ. № 0115U006618, 0116U005508).

Наукова новизна дисертації полягає у дослідженні фазових рівноваг в п'яти потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) за допомогою методів РФА, електронної мікроскопії та ЛРСА ізотермічних перерізів, а також проєкцій поверхонь ліквідусу. Показано загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїду (РЗЕ).

Виконано прогноз будови ізотермічних перерізів потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1900 та 2100 °С, а також побудовано проєкції поверхонь ліквідусу діаграм стану досліджених систем. Наведено прогноз ізотермічних перерізів потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}$) при 1500 °С.

Зміст дисертаційної роботи викладений у 8 розділах, в яких представлено основні результати дисертації, в тому числі містить 78 рисунків та 40 таблиць, 400 використаних джерел на 136 сторінках основного тексту роботи.

Головні результати дисертації *повною мірою висвітлено у публікаціях*, що підтверджують практичну значимість та наукову новизну. Публікації за темою дисертації включають 19 друкованих праць. Серед них є публікації, реферовані у Скопус (2 — Q2, 1 — Q3, 1 — Q4), а також у фахових виданнях та збірниках праць конференцій різного рівня (робота достатньо апробована на конференціях, в тому числі міжнародних).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків дисертації, їх достовірність визначається комплексом проведених досліджень, де кожен з використаних підходів взаємодоповнюється іншими та виключає ймовірність помилки в інтерпретації даних експериментальних досліджень, проведених з використанням наявної бази наукового обладнання світового рівня. Системний підхід до експерименту з рентгенівської порошкової дифракції (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) взаємодоповнює один іншого та результати інших методів.

Практичне значення роботи. Результати фундаментальних досліджень з фазових взаємодій у системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) становлять значний практичний інтерес щодо розширення діапазону

застосування функціональних матеріалів на основі РЗЕ та перехідних металів IV групи, в тому числі температурного, для створення нових керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення.

Дисертація Юрченка Ю.В. присвячена дослідженню рівноваг в потрійних системах $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ (де $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$), закономірності фізико-хімічної взаємодії у вказаних системах та побудові ізотермічних перерізів.

У **вступі** наведено актуальність роботи, сформульовано її мету та основні завдання дослідження, визначено наукове та практичне значення отриманих результатів, зв'язко з науковими планами, темами, а також особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи щодо системи оксидів $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$, де $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$. Вказано на дослідженість систем на основі подвійних комбінацій оксидів. На основі проведеного аналізу літературних даних сформульовані основні задачі дисертаційної роботи

У **другому розділі** наведено перелік та характеристики вихідних реагентів для експерименту, особливості температурних режимів, метод визначення рівноважного стану в системі за допомогою інтервальної ідентифікації фазового складу, методи їх фізико-хімічних досліджень, що включають визначення фазового складу, параметрів елементарних комірок та мікроструктури.

З третього по сьомий розділ викладено результати вивчення фазових взаємодій в системах оксидів $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) – фазовий та хімічний склад зразків, параметри елементарних комірок фаз та їх залежності за концентрацією визначеного компонента, мікроструктури та дифрактограми. На основі цих даних встановлено, що в зазначених системах утворюються тверді розчини на основі кристалічних модифікацій вихідних компонентів та фази з упорядкованою структурою типу пірохлору (Py). Зазначені тверді розчини утворюються за механізмами ізовалентного та гетеровалентного заміщення, а їх структурна стабільність зумовлена координаційними чинниками. Отримані дані свідчать про утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі впорядкованої структури типу пірохлору для всіх перелічених систем, за винятком ізотермічного перерізу системи $ZrO_2-HfO_2-Gd_2O_3$ при 1600 °С, в якому утворюється відповідний граничний твердий розчин. На основі отриманих даних побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) при температурах 1100, 1250, 1500, 1600 та 1700 °С.

У **восьмому розділі описано** потрійні системи типу $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La - Yb$). Представлено прогноз ізотермічних перерізів діаграм стану

систем $ZrO_2-HfO_2-RE_2O_3$ ($RE = Dy, Yb, Y$) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, ізотермічних перерізів діаграм стану систем $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) при 1900 та $2100\text{ }^\circ\text{C}$, а також проєкцій поверхонь ліквідусу діаграм стану систем $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$).

Відомості **про особистий внесок дисертанта** повною мірою наведені в дисертації та авторефераті. Використання ідей та результатів інших авторів мають посилання на першоджерело. Дисертація написана сучасною українською мовою, оформлення відповідає чинним вимогам до оформлення кандидатських дисертацій. **Автореферат дисертації** повністю відповідає змісту й структурі дисертації Юрченка Юрія Васильовича.

Відповідність представленої дисертації паспорту спеціальності 02.00.04 — фізична хімія спостерігається за основними напрямками: - Хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах. -Теорія хімічної будови. Вивчення будови хімічних речовин і проміжних частинок у хімічних процесах із використанням фізико-хімічних методів.

Відзначаючи беззаперечні новизну та наукову значущість дисертації, тим не менш слід висловити ряд зауважень, що не впливають на загальне позитивне враження від дисертації:

1. Автор обмежується випадками ізотермічного перерізу фазових діаграм. Однак доцільно з точки зору наочності, формулювання напрямку подальших досліджень побудувати тривимірну діаграму для трикомпонентної системи. Для деяких систем таких ізотермічних перерізів достатньо.
2. Автор використовує мікроструктурний елементний аналіз, однак відомо його недостатня точність. Яким чином автор враховує цей момент у роботі?
3. Незовсім зрозуміло як в роботі враховано здатність деяких різновалентних лантаноїдів до зміни ступеня окиснення з відповідним впливом на параметри елементарної комірки кристалічної ґратки. Такі зміни легко помітити у порівнянні, наприклад, з лантаном, неодимом, що не зазнають змін внаслідок особливостей електронних конфігурацій цих елементів порівняно, наприклад, з самарієм та європієм. Варто було б проаналізувати ці зміни параметрів комірки у роботі наряду із фактором лантаноїдного стиснення, а також вплив цих явищ на фазові рівноваги у систем.
4. У зв'язку із зазначеним вище не є достатньо обґрунтованим вибір лантаноїдів для дослідження.
5. Деякі аббревіатури не розшифровані в тексті дисертації/автореферату з першої появи у тексті (ТБП/ТВС — термобар'єрні покриття/thermobarrier coatings).

6. При вказуванні особистого внеску автора у публікаціях за темою дисертації, вказано тільки про приготування зразків, що можна розуміти по-різному. Виникає питання, виконував автор експеримент для підготовки публікацій/дисертації чи ні?
7. Фраза «Лантаноїдне стиснення призводить до менших, ніж передбачалося, розмірів іонів перехідних елементів 6-го періоду» (С. 22) є невдало сформульованою.
8. Фраза «Водночас саме стехіометрична стабільність діоксидів цирконію і гафнію визначає їхні каталітичні властивості та кисневу провідність» (С.30) не є точною. Зміна стехіометричного складу каталізатором протягом елементарного акту процесу не є рідкісним явищем, водночас, стехіометрична стабільність не є визначальним фактором застосування каталізатору.
9. Фраза «Схема поліморфізму діоксидів цирконію та гафнію є темою для дискусій» на С.30 не відповідає суті викладеного у абзаці тексту. Мова йде скоріше про можливі фазові переходи за участю поліморфних модифікацій даних оксидів (схема не наведена).
10. Суть терміну «антиструктурні дефекти» на С. 42 не розшифрована в тексті дисертації.
11. Блок-схема дослідження фазових рівноваг на С. 61 не включає контроль ступеня розкладу нітратів, що може здійснюватися, наприклад, ІЧ-спектроскопічним методом.
12. Концентраційна залежність параметра елементарної комірки a твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) або пірохлору (Pu) має дуже цікавий характер — наявні практично завжди 2 або 3 лінійні ділянки (у флюориту ближче до 2) незалежно від кількості ідентифікованих фаз у зразку на окремо взятому промені, наприклад, на ізоконцентраті 15 Nd_2O_3 ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1700 °С та інших (Рис. 4:1, С.90). На жаль, в тексті дисертації не наведено роз'яснення щодо природи даного явища. Чи є в основі такої залежності тільки кристалографічні особливості даних фаз?

Загальний висновок:

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням. За обсягом отриманих результатів та глибиною зроблених висновків вона повністю відповідає всім вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій. Дисертація містить чітко сформульовані наукову новизну, має практичну цінність і теоретичне значення. Вважаю, що дисертаційна робота Юрченка Юрія Васильовича відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку

присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМ №567 від 24.07.2013 р., № 567, із змінами, внесеними згідно з постановами КМ України № 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 до дисертацій, що висувуються на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, а її автор, Юрченко Юрій Васильович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Офіційний опонент

Професор кафедри фізичної хімії

Національного технічного університету України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

доктор хімічних наук

Георгій Володимирович СОКОЛЬСЬКИЙ



Підпис Георгія СОКОЛЬСЬКОГО засвідчую

Вчений секретар

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Валерія ХОЛЯВКО

