

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ЮРЧЕНКО Юрія Васильовича «Фазові взаємодії в системах оксидів  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ , де  $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ », поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

### Актуальність теми дисертації

Сучасне матеріалознавство виявляє сталий інтерес до матеріалів на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами рідкісноземельних елементів. Такі матеріали мають широкий спектр застосувань. У потрібних системах  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$  формуються тверді розчини та впорядковані структури типу флюориту й пірохлору, придатні для використання в твердих електролітах, сенсорах та теплозахисних покриттях. Низька теплопровідність і стабільність фазового складу роблять їх перспективними для енергоефективних газотурбінних двигунів. Завдяки унікальним властивостям вони також розглядаються для створення напівпровідників, оптичної кераміки, лазерів, люмінофорів і матеріалів для утилізації відходів. Розробка таких матеріалів потребує дослідження закономірностей утворення фаз і знання фазових діаграм, як надійної бази для подальшого визначення технологічних умов одержання виробів з них. Тому робота Юрченко Ю.В., присвячена експериментальному дослідженню фазових рівноваг в системах оксидів  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ , є безумовно актуальною. Дана дисертаційна робота пов'язана з тематикою досліджень відділу функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконувалась в рамках відомчих тем: «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). Зазначена вище тематика вказує на те, що результати дисертаційного дослідження Юрченко Ю.В. є актуальними і затребуваними.

### Оцінка змісту дисертаційної роботи

Робота Юрченко Ю. В. складається з вступу, 8 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел із 400 найменувань та 2 додатків, в тому числі 78 рисунків і 40 таблиць. Повний обсяг дисертації складає 233 сторінки. Дисертація має добре структурувану і містить результати експериментальних досліджень і їх узагальнення. Основний зміст роботи в повній мірі відображений у авторефераті.

У **вступі** достатньо повно розкриті актуальність теми дисертації, визначено мету та сформульовано основні завдання роботи, зазначені методи досліджень, розкриті наукова новизна, практичне значення отриманих результатів і особистий внесок здобувача та наведені його публікації за темою дисертації та структура роботи.

У **першому розділі** наведено результати літературного огляду фазових взаємодій в граничних подвійних системах за темою дисертаційної роботи. Показано, що діаграма стану системи  $ZrO_2-HfO_2$  є детально дослідженою. Діаграми стану систем  $ZrO_2-Ln_2O_3$  і  $HfO_2-Ln_2O_3$  досліджувались переважно в температурній області вище  $1600^\circ C$ . Деякі з них розраховані в рамках термодинамічного моделювання. Підкреслено, що подвійна система  $HfO_2-Gd_2O_3$  потребує на уточнення, а відомості щодо фазових взаємодій в досліджуваних потрійних системах в літературі відсутні.

У **другому розділі** наведено дані про вихідні реагенти, які використовувались для синтезу зразків, наведена технологічна схема виготовлення зразків, і описано процес дослідження фазових рівноваг. Ідентифікацію фаз та фазовий аналіз у системах проводили на основі даних рентгенівських досліджень. Мікроструктуру зразків вивчали на шліфах відпалених зразків із використанням електронної мікроскопії і локального рентгеноспектрального аналізу. 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 РЗМ.

В **третьому розділі** представлені результати дослідження фазових рівноваг у системі  $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$  при  $1100$ ,  $1250$  та  $1500^\circ C$ . Встановлено, що при досліджених температурах утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі подвійних фаз. При  $1250$  та  $1500^\circ C$  на ізотермічних перерізах присутня трифазна область  $Pu+T+M$ , яка при зниженні температури зміщується до вершини  $ZrO_2$  концентраційного трикутника. Параметри елементарних комірок твердих розчинів залежно від концентрації легуючої домішки змінюються відповідно до правила Вегарда. Утворення нових фаз в системі не виявлено.

У **четвертому розділі** представлені результати дослідження в системі  $ZrO_2-HfO_2-Nd_2O_3$  при  $1100$ ,  $1500$  та  $1700^\circ C$ . Встановлено, що за всіх досліджених температур в ізотермічних перерізах утворюється неперервний ряди твердого розчину на основі пірохлору, а при  $1700^\circ C$  – на основі флюориту. Ізотермічні перерізи діаграми стану характеризуються наявністю трифазних областей:  $F+T+M$  та  $A+F+Pu$  при  $1100^\circ C$ ;  $Pu+T+M$ ,  $Pu+F+T$  та  $A+F+Pu$  при  $1500^\circ C$ ;  $F+Pu+M$  та  $F+T+M$  при  $1700^\circ C$ .

Параметри елементарних комірок твердих розчинів залежно від концентрації легуючої домішки змінюються відповідно до правила Вегарда. Утворення нових фаз в системі не виявлено.

**У п'ятому розділі** викладено результати дослідження фазових рівноваг в системі  $ZrO_2-HfO_2-Sm_2O_3$  при 1500 та 1600 °С. Ізотермічні перерізи при цих температурах мають схожу будову. На них спостерігається утворення неперервного твердого розчину на основі упорядкованої структури типу пірохлору, який розділяє два поля неперервного твердого розчину на основі структури типу флюориту – з високим і низьким вмістом  $Sm_2O_3$ . На перерізах наявна трифазна область  $F+T+M$ , яка при зниженні температури віддаляється від вершини  $HfO_2$  концентраційного трикутника. Параметри елементарних комірок твердих розчинів залежно від концентрації легуючої домішки змінюються відповідно до правила Вегарда. Утворення нових фаз в системі не виявлено.

**У шостому розділі** представлені результати дослідження фазових рівноваг в системі  $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$  при 1100, 1500 та 1700 °С. При кожній з температур було встановлено утворення неперервного твердого розчину на основі упорядкованої структури типу пірохлору і два поля неперервного твердого розчину на основі структури типу флюориту – з високим і низьким вмістом  $Eu_2O_3$ . При 1500 та 1700 °С поблизу вершини  $Eu_2O_3$  концентраційного трикутника встановлено утворення області гомогенності на основі моноклінної модифікації  $B-Eu_2O_3$ , а з боку  $ZrO_2-HfO_2$  сторони концентраційного трикутника – трифазної області  $F+T+M$ , яка при зниженні температури зміщується до більш високих концентрацій  $ZrO_2$ . Також зроблено припущення про існування даної області при 1100 °С в безпосередній близькості до  $ZrO_2$  кута концентраційного трикутника. Утворення нових фаз в даній системі не виявлено.

**У сьомому розділі** досліджені фазові взаємодії в системі  $ZrO_2-HfO_2-Gd_2O_3$  при 1100, 1500 та 1600 °С. Для уточнення фазових рівноваг в граничній системі  $HfO_2-Gd_2O_3$  був досліджений її фазовий склад при 1100 та 1500 °С. При цих температурах на ізотермічних перерізах діаграми стану системи  $ZrO_2-HfO_2-Gd_2O_3$  впорядкована фаза зі структурою типу пірохлору демонструє утворення неперервного твердого розчину, а при 1600 °С вона має обмежену область розчинності. При 1100 °С утворюється тільки одна область гомогенності твердих розчинів кубічної структури типу флюориту, що було пов'язане з перебігом перитектичної реакції  $Pu + C \leftrightarrow F$ . Було встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів на основі структури типу флюориту зростають лінійно з ростом концентрації легуючої домішки, що було пов'язане з заміщенням іонів  $Zr^{4+}$  і  $Hf^{4+}$  на іони  $Gd^{3+}$ , що характеризуються більшим іонним радіусом. Утворення нових фаз в даній системі не виявлено.

**Восьмий розділ** присвячений обговоренню особливостей будови діаграм стану потрійних систем ряду  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$  і прогнозуванню топології проєкцій поверхонь ліквідусу. Здійснено прогноз будови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем  $ZrO_2-HfO_2-Dy_2O_3$  та  $ZrO_2-HfO_2-Yb_2O_3$  при температурі 1500 °С і прогноз ізотермічних перерізів діаграм стану

потрійних систем  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) при 1900 і 2100 °С. Прогноз проекцій поверхонь ліквідусу діаграм стану потрійних систем виконано з урахуванням будови діаграм стану граничних подвійних систем. Топологію ліквідусу систем з  $La_2O_3, Nd_2O_3$  і  $Sm_2O_3$  визначають поверхні первинної кристалізації твердого розчину з кубічною структурою типу флюориту F, твердого розчину на основі упорядкованої структури типу пірохлору Pu і високотемпературної модифікації X оксидів РЗЕ. Поверхні ліквідусу систем із  $Eu_2O_3$  та  $Gd_2O_3$  не містять полів первинної кристалізації фаз з упорядкованою структурою типу пірохлору.

Сформульовані в роботі **Загальні висновки** відповідають основному змісту проведених досліджень і тексту дисертаційної роботи та відображають основні наукові результати роботи.

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

Представлені в дисертаційній роботі дослідження виконані на відповідному науковому рівні з використанням сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методів: рентгенівського фазового аналізу, сканувальної електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу із зворотною дифракцією електронів. Всі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, базуються на результатах цих досліджень, логічно пов'язані з ними і, таким чином, є взаємоузгодженими та достовірними.

Найвагомішими елементами наукової новизни дисертації є:

- результати експериментального дослідження фазових рівноваг в п'яти потрійних системах  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) і побудови відповідних ізотермічних перерізів діаграм стану;
- результати експериментального дослідження фазових рівноваг в подвійній системі  $HfO_2-Gd_2O_3$ ;
- результати прогнозу будови ізотермічних перерізів в п'яти потрійних системах  $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) при 1900 та 2100 °С і поверхонь ліквідусу діаграм стану досліджених систем;
- результати прогнозу ізотермічних перерізів недосліджених потрійних систем  $ZrO_2-HfO_2-RE_2O_3$  ( $RE = Dy, Yb, Y$ ) при 1500 °С.

### **Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики**

Експериментально досліджені та прогнозовані в роботі елементи діаграм стану потрійних систем є необхідними для створення нових керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення, перш за все термобар'єрних покриттів та іонних провідників, оптично-прозорої кераміки, люмінофорів, каталізаторів, матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів тощо. Температурний інтервал досліджень відповідає режимам виготовлення та експлуатації таких матеріалів. Одержані наукові результати суттєво поповнюють фактичні знання і масив довідникових даних, що до умов одержання матеріалів на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами рідкісноземельних елементів.

### Повнота викладу основних результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Юрченко Ю. В. опублікував 19 друкованих праць: 8 статей у фахових виданнях, з яких 2 в журналах 2-го квартилю, 1 стаття у журналі 3-го квартилю, 1 стаття у журналі 4-го квартилю, а також 11 тез у збірниках конференцій. Вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації виконані в повному обсязі.

### Зауваження по дисертаційній роботі

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

1. Кількість посилань на використані джерела у вступі перевищує будь яку раціональну кількість і становить 124. З чим це пов'язано? Чому здобувач не виокремив з цих посилань найбільш важливі і ключові?
2. У підрозділі 1.1 наведена довідникова інформація про термодинамічні властивості оксидів РЗЕ. Яким чином ця інформація була використана в роботі?
3. У підрозділі 1.2 при розгляді діаграм стану граничних подвійних систем наводяться їхні версії, які тільки умовно можна вважати тотожними (наприклад, рис. 1.14 або рис. 1.16). Разом з тим, в тексті не вказано, якій з версій надано перевагу і використано як базову при дослідженні відповідної потрійної системи.
4. Окремого зауваження заслуговує використання літературних даних про діаграми стану граничних подвійних систем при побудові ізотермічних перерізів в розділах 3–7. Незрозуміло, яким чином наведені на діаграмах стану подвійних систем області гомогенності фаз, одержані переважно при температурах близьких до 2000 °С, були екстрапольовані до температур досліджених ізотермічних перерізів 1100–1600 °С? В дисертаційній роботі дане важливе методологічне питання не обговорюється.
5. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2-HfO_2-Nd_2O_3$  при 1100 °С, представлений на рис. 4.8, в  $ZrO_2$  куті концентраційного трикутника не відповідає жодній з версій діаграм стану системи  $ZrO_2-Nd_2O_3$ , показаних на рис. 1.14. Це зауваження є тісно пов'язаним із зауваженням 3 і потребує на детальне пояснення.
6. Протяжність областей гомогенності фаз в дисертаційній роботі визначалось за концентраційною залежністю параметрів елементарних комірок – відомою і опрацьованою методикою. Тому на коментарі заслуговують: рис. 3.5, на якому для ділянки  $Pu+M$  всі точки опинились вище відповідної лінії; рис. 4.5, на якому похила ділянка  $a(Pu)$  для області  $Pu+T$  була побудована по одній точці; рис. 7.2, на якому з послідовності точок у вигляді дуги виділено п'ять похилих ділянок, при цьому п'ять точок з найменшим вмістом  $Gd_2O_3$  систематично опиняються вище відповідних ліній.
7. Дивно, що провівши уточнюючі дослідження фазових рівноваг в граничній системі  $HfO_2-Gd_2O_3$ , здобувач не запропонував нову версію її діаграми стану.

8. Трудно погодитись з формулюванням висновку 5, в якому не згадується Ру-фаза.

9. Дисертаційна робота не позбавлена невдалих виразів і похибок, наприклад: «вільна енергія утворення Гіббса» на стор. 26; «крива ліквідусу містить точку евтектики» на стор. 42, 45, 46, 47, 53, 54 та інших; неодноразово обговорюється і порівнюється «стабільність фаз» без уточнення, що мається на увазі під стабільністю, і в яких одиницях, на думку здобувача, вона вимірюється; на багатьох рисунках (1.9, 1.10, 1.12–1.20, 3.1, 3.5, 3.10 і багатьох інших) молярні відсотки позначені як молярна частка.

Зроблені зауваження не зменшують наукової цінності великого і корисного дослідження.

### **Висновки про наукову роботу в цілому**

На підставі викладеного, вважаю, що дана дисертація є завершеною науковою працею, яка за своїм обсягом, кількістю і якістю публікацій, науковою і практичною значимістю повністю відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія і вимогам Порядку присудження ступенів, затвердженого Постановою Кабінету міністрів України від 24.04.2013 р. № 567 (зі змінами), до кандидатських дисертацій, і має бути оцінена позитивно, а її автор, Юрченко Юрій Васильович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата 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



Михайло ТУРЧАНІН