

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Людкевич Уляни Іванівни
«Вільний об'єм і структурні особливості термічного
розширення металевих розплавів»,
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.13 – «фізика металів»

1. Актуальність та практичне значення роботи

У дисертаційній роботі У.І. Людкевич знайшла вирішення наукова проблема у галузі фізики металів щодо вивчення температурних залежностей структури ближнього порядку однокомпонентних розплавів In, Sn, Ga та Bi та деяких сплавів на їх основі та знаходження взаємозв'язку між структурними змінами та макроскопічними властивостями розплавів (коефіцієнта термічного розширення).

Дослідження металічних рідких систем інтенсивно проводиться досить давно, що обумовлено досить їх широким застосуванням як в рідкому стані (теплоносії, охолоджувальні рідини тощо), так і опосередкованим впливом рідкого стану на властивості кінцевого продукту (металургійні процеси, припої та інші). Досить значний вплив рідкого стану виявлено на властивостях аморфних та нанокристалічних матеріалів, що одержуються з рідин. Проте, на сьогодні у фізиці рідких металів ще залишається ціла низка проблем, що вирішені не повністю. Оскільки сучасний рівень розвитку науки і нових технологій ставить підвищені вимоги до матеріалів, то це вимагає проведення нових фундаментальних та прикладних досліджень не тільки в напрямку створення нових матеріалів, але й в реалізації можливостей керованого формування комплексу необхідних фізико-механічних властивостей відомих матеріалів. Успішний розв'язок цієї проблеми вимагає усестороннього експериментального та теоретичного дослідження.

Тому встановлення механізму формування структури та структурно-чутливих властивостей металічних сплавів відноситься до актуальних завдань не лише фізики металів, а також і проблем фізичного матеріалознавства, фізико-хімії твердого тіла та інших фундаментальних та прикладних наук. Це стосується і до вивчення такої важливої фізичної характеристики як теплове розширення металічних розплавів. У порівнянні з твердими сплавами механізм теплового розширення у рідкому стані та його взаємозв'язок зі структурою ближнього порядку, залишаються ще мало вивченими.

Крім цього, сучасна експериментальна база дає можливість проводити дослідження матеріалів у великому обсязі на якісно новому рівні, що разом з розвитком обчислювальної техніки та її доступністю при застосуванні різних методів теоретичного розрахунку та моделювання дають можливість виявляти навіть у простих системах особливості та поведінку, що не може бути описана з допомогою існуючих теорій та наближень.

Це і обумовлює актуальність теми та практичне значення дисертаційної роботи Людкевич У.І.

2. Загальна характеристика роботи

Дисертація виконувалась на кафедрі фізики металів Львівського університету імені Івана Франка в рамках тематичних планів науково дослідних робіт і складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 154 найменуваннями.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, вказано на наукову новизну результатів та їхню практичну цінність. Подано інформацію про апробацію основних результатів дослідження та особистий внесок здобувача.

У першому розділі проаналізовано існуючі на сьогодні результати досліджень температурної зміни структури ближнього порядку рідких металів і їх зв'язок із термічним розширенням.

Зроблено літературний огляд даних про дослідження структурно-чутливих властивостей металевих розплавів та їх зв'язок зі структурними перетвореннями та процесом зміни вільного об'єму. Його глибина свідчить про достатню обізнаність дисертанта в цьому напрямку. На основі такого аналізу і були сформульовані напрямки подальших досліджень.

В другому розділі описано фізичні основи та особливості X-променевого методу дослідження структури металічних розплавів, проведено аналіз похибок визначення структурних параметрів, проаналізовано моделювання структури методом Монте-Карло та оберненого Монте-Карло та методику розрахунку вільного об'єму.

Третій розділ містить результати X-променевого дослідження температурних змін структури ближнього порядку рідких In, Sn, Ga, Bi, а також результати розрахунків коефіцієнтів, що характеризують температурні зміни цих параметрів.

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що в однокомпонентних розплавах з різним ступенем металічності температурні залежності найбільш імовірної та середніх міжатомних відстаней характеризуються нетиповою, у порівнянні з кристалічними матеріалами, поведінкою, яка виявляється і на значеннях температурних коефіцієнтів, що характеризують ці параметрів.

В *четвертому розділі* вивчався зв'язок структури з тепловими властивостями сплавів різного типу: сполуки InBi , евтектики $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ і сплаву $\text{Ga}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$, що характеризується фазовим розшаруванням у рідкому стані.

Дисертанткою показано, що суттєва зміна температурної залежності коефіцієнта термічного розширення у розплаві InBi викликана зростанням вільного об'єму, що основним чином зумовлене значним хімічним упорядкуванням. Поведінка температурної залежності міжатомних відстаней і об'ємного КТР в межах першої координаційної сфери рідкої евтектики $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ відрізняється від аналогічних залежностей чистих вісмуту та олова. На відміну від евтектичного розплаву коефіцієнт термічного розширення розплаву $\text{Ga}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ до деякої міри відтворює температурні залежності для чистих компонент сплаву. Це узгоджується з наявністю кластерів галію та вісмуту, розміри яких є надзвичайно чутливими до температури, що і відображено на температурних залежностях вільного об'єму в межах першої координаційної сфери.

П'ятий розділ містить результати аналізу зміни вільного об'єму та процесу термічного розширення металевих розплавів з використанням комп'ютерного моделювання. Показано, що дані дифракційних досліджень підтверджуються результатами комп'ютерного моделювання, на основі яких виявлено наявність великих значень флуктуаційного та повного вільного об'єму в розплавах з різним ступенем металічності (In , Sn , Ga , Bi), тоді як у сплавів з цих елементів великі значення флуктуаційного вільного об'єму виявлено лише в системі InBi , що зумовлено наявністю хімічно впорядкованих структурних одиниць з переважаючою взаємодією різносортних атомів.

3. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій.

У дисертаційній роботі Людкевич У.І. отримано ряд нових цікавих наукових результатів. Автором вдало вибрані об'єкти, а саме In , Sn , Ga та Bi , що є проміжними елементами від металів до напівпровідників, а також деякі подвійні розплави: сполуки InBi , евтектики $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ та сплаву $\text{Ga}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$. Дисертантка виконала широкий комплекс систематичних експериментальних досліджень

структури ближнього порядку розплавів, використовуючи метод статистично – геометричного аналізу, розрахувала та проаналізувала розподіл вільного об'єму у модельованих системах. Одержані наукові положення і висновки роботи достатньо обґрунтовані.

4. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати дисертації відображені у 17-ти публікаціях, серед них 7 статей у періодичних наукових виданнях та матеріалах конференцій, які відображають основні результати дослідження, і 11-ти тезах доповідей у матеріалах Міжнародних та Всеукраїнських конференцій.

У публікаціях відсутні матеріали, що дублюються, а автореферат повністю відповідає змісту дисертації.

5. Достовірність та наукова новизна одержаних результатів

Достовірність результатів, отриманих в дисертаційній роботі У.І. Людкевич, обумовлена застосуванням сучасних і апробованих експериментальних методів дослідження структури рідких металів та застосуванням добре відомих, апробованих методів математичного моделювання.

Коректність результатів підтверджується їх комплексністю, повторюваністю, узгодженням із результатами інших авторів, а запропоновані у роботі моделі якісно пояснюють експериментальні результати.

Знайомство з оригінальними результатами дисертаційної роботи дозволяє сформулювати положення, які визначають її **наукову новизну**:

- Вперше проведено дослідження X-променевою дифракцією в широкому температурному інтервалі рідких напівметалів з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi), а також їхніх подвійних розплавів, що відносяться до різних типів фазових діаграм (InBi, Sn₅₇Bi₄₃, Ga_{0.7}Bi_{0.3}). Такі дослідження дозволили одержати інформацію про температурні зміни параметрів, що описують структуру ближнього порядку таких сплавів.
- Із застосуванням методу статистично–геометричного аналізу, розраховано та проаналізовано розподіл вільного об'єму у модельованих системах. Встановлено механізм та структурні особливості теплового розширення досліджуваних розплавів.

- Визначено вплив хімічного впорядкування у ближньому порядку подвійних розплавів напівметалів на характер температурних змін структурних параметрів.

6. Наукове та практичне значення результатів дисертації

Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що отримані експериментальні результати стосовно структури і коефіцієнта термічного розширення дають можливість вибрати оптимальні параметри термочасової обробки розплавів перед кристалізацією, зменшити ступінь дефектності макроструктури багатокomпонентних сплавів. Результати роботи також можуть бути використані у процесах ціленаправленої модифікації композитних систем, у тому числі нанокомпозитних. Оскільки досліджувані сплави володіють низькими температурами плавлення, то завдяки комплексу задовільних фізико-хімічних властивостей їх можна успішно використовувати як базові компоненти безсвинцевих припоїв.

Результати дисертаційних досліджень У.І. Людкевич можуть бути впроваджені у наукових лабораторіях та в навчальний процес у вищих навчальних закладах.

7. Зауваження до роботи

По тексті дисертації можна висловити наступні зауваження та побажання.

1. Як відомо, в кристалічних тілах термічне розширення обумовлене ангармонізмом теплових коливань атомів. Проте гармонічні теплові коливання суттєво впливають на характер розподілу дифракційних спектрів, що враховується шляхом введення температурного множника Дебая-Валлера. Подібний температурний множник вводиться для пояснення особливостей електропереносу в рідких та аморфних сплавах в теорії Фабера-Займана. Наслідком введення такого множника пояснюється зменшення інтенсивності структурного фактору та його уширення. Чому в такому випадку в роботі при аналізі дифракційних ефектів не враховується ця обставина, а характер дифракційних картин не аналізується з такої точки зору, або не наводяться аргументи проти такого аналізу.
2. Дані про структурні параметри одержані при конкретних значеннях температур і характеризуються цілком логічними та обґрунтованими

похибками. Однак, не зрозумілим є, чому температурні залежності температурних коефіцієнтів наведені неперервними лініями, хоча вони одержані з "дискретних" експериментальних значень.

3. Робота містить температурні залежності розміру кластеру, одержаних зі структурних досліджень. Однак в роботі не приведено, яким чином проведено розрахунок цього розміру з експериментальних даних. Крім того, температурні залежності розміру такого кластеру одержано для S_n та V_i , але він не приведений для I_n .
4. В роботі одержано структурні параметри та розраховано вільний об'єм. Як на мою думку, коректність одержаних результатів та висновків була б додаткова підтверджена, якщо ці результати було б використано для оцінки та інтерпретації таких фізичних властивостей, як, наприклад, в'язкість, коефіцієнти дифузії, електропровідність тощо. Доречно відмітити, результати про дифузію та електропровідність рідких металів в роботі практично не розглядаються.
5. Термін "коефіцієнт термічного розширення" має конкретне значення у фізиці і він характеризує температурні зміни розмірів об'єкту. Проте його використання для аналізу температурних змін параметрів, що характеризують ближнє впорядкування, як на мене, дещо не коректне. Більш доцільно було б використати інший термін, як, наприклад, коефіцієнт термічних змін середньої міжатомної віддалі або інші.
6. В роботі відсутнє обґрунтування вибору атомного радіуса у подвійних розплавах з врахуванням того, що у рідкому стані важко визначити відносні частки металічного та ковалентного зв'язку та характер їх температурних змін.
7. Результати моделювання оберненим методом Монте-Карло проводяться фактично на основі моделі "жорстких сфер". Проте, як відомо, між атомами, особливо між атомами різних сортів, завжди існує певний тип взаємодії навіть у рідкому стані. Було б доцільно хоча б обговорити можливий вплив таких взаємодій на результати моделювання.
8. До роботи можна поставити ряд зауважень методичного, стилістичного та граматичного характеру. Проте, оскільки ці зауваження є не суттєвими і не спотворюють загального змісту роботи, то, на мою думку, у відгуку їх перелік є не доцільним.

8. Відповідність дисертації встановленим вимогам

Усі вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Без сумніву, дисертаційна робота являє собою завершену наукову працю в галузі фізики металів. У роботі одержані нові та науково обґрунтовані результати, які розширюють і поглиблюють розуміння фізичних процесів у фізиці рідких металічних систем.

Враховуючи актуальність тематики, обґрунтованість та новизну результатів, достовірність висновків та практичну цінність, вважаю, що дисертаційна робота «Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів» **задовольняє встановленим вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Людкевич Уляна Іванівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.13 – фізика металів.**

Офіційний опонент,
професор кафедри фізики металів
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, доктор
фізико-математичних наук, професор

М. П. Семенко

