

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу

Людкевич Уляни Іванівни

«Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів

1. Актуальність теми

Переважну більшість металів та сплавів, які використовуються в промисловості, отримують в процесі охолодження з розплавів. Тому дослідження структури розплавів при різних температурах є важливими для фізики металів, оскільки вони є корисними при прогнозуванні фізико-механічних характеристик цих матеріалів у твердому стані.

На відміну від кристалічних металів на сьогодні ще не існує однозначного пояснення взаємозв'язку між тепловим розширенням рідких металів (розплавів) та структурними змінами, які при цьому відбуваються. В науковій літературі існують декілька точок зору щодо процесів теплового розширення розплавів, пов'язаних з дослідженнями температурної залежності змін вільного та флюктуаційного об'ємів.

Дисертаційна робота Людкевич У.І. якраз і присвячена дослідженням температурної залежності структурних параметрів рідких металів, взаємозв'язку між температурними змінами параметрів та механізмами термічного розширення. Дослідження виконувалися за допомогою експериментального XRD-методу та методу комп'ютерного моделювання (оберненого методу Монте-Карло).

Підтвердження експериментальних результатів та їх більш глибоке тлумачення за допомогою моделювання механізмів фізичних процесів, які відбуваються у розплавах при зміні температури, безумовно свідчить про відповідність роботи фізико-математичним наукам.

Зважаючи на сказане вище та враховуючи обмеженість експериментальних даних і теоретичних обґрунтувань у науковій літературі щодо означеного автором об'єкта та предмета досліджень, можна стверджувати про безперечну актуальність дисертаційної роботи.

2. Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Здобувачем виконана досить трудомістка експериментальна робота із застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень та комп'ютерних технологій.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи - 163 сторінки. Вона містить 88 рисунків та 1 таблицю. Список використаних джерел складається із 154 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, надано дані щодо апробації результатів досліджень та особистого внеску автора.

У першому розділі виконано літературний огляд, у якому розглянуто та систематизовано основні результати досліджень структурних змін у розплавах в залежності від температури. Підкреслено, що, незважаючи на значну кількість існуючих досліджень, на сьогодні ще не існує достаточної відповіді щодо механізмів теплового розширення рідких металів. Автор пояснює це тим, що у більшості випадків КТР визначався за результатами знаходження температурної залежності густини розплавів, тобто на атомному рівні описанню механізмів зміни КТР достатньої уваги приділено не було. Тому в дисертаційній роботі КТР визначався з використанням отриманих даних про температурні залежності основних структурних параметрів. Це дало змогу на більш тонкому рівні описати структурні зміни в розплавах зі зміною температури. Проведено також огляд досліджень, присвячених встановленням зв'язку структурно-чутливих властивостей розплавів зі структурними перетвореннями та змінами вільного об'єму. Зазначено, що врахування змін вільного об'єму дає змогу більш точно описати поведінку металів при температурах, що перевищують точку ліквідус.

Другий розділ містить опис визначення структурних параметрів розплавів за допомогою XRD-методу. Автором наголошено, що отримані дані про температурні зміни структурних параметрів більш наглядно і точно можуть описати фізичні процеси, які відбуваються при тепловому розширенні рідких металів, якщо використати метод комп'ютерного моделювання, зокрема обернений метод Монте-Карло. Значна увага приділена також описанню методів оцінки вільного та флюктуаційного об'ємів у розплавах. Підкреслено, що флюктуаційний об'єм (як і вільний) у невпорядкованих системах може впливати на топологічні характеристики цих систем.

У третьому розділі представлено результати експериментальних досліджень температурних змін біжнього порядку в рідких металах In, Sn, Ga та Bi, виконаних за допомогою XRD-методу. При дослідженні структури розплаву індію з температурної залежності міжатомних відстаней до найближчих сусідів було розраховано КТР та встановлено факт зміни його знаку при 650 К. На основі отриманих даних зроблено висновок, що структурні зміни не можуть вважатися фазовим переходом, оскільки відбуваються в межах першої координаційної сфери, а також описано ймовірний механізм температурних змін міжатомних відстаней та КТР. Встановлено, що КТР розплаву олова змінює знак з від'ємних до позитивних значень з підвищенням температури. КТР галію навпаки – при більш низьких температурах є додатнім, а після стрибкоподібної зміни при певній температурі – від'ємним. Наведено тлумачення отриманих результатів. При дослідженні температурної залежності структури рідкого вісмуту показано, що для рівноважної рідини існують дві температурні області з різним знаком КТР. При плавленні в певному діапазоні температур КТР є позитивним, а при більш високих температурах –

негативним. Причиною цього є те, що при плавленні відбувається перебудова близького порядку – пакування атомів стає більш щільним, у перегрітому ж стані відбувається зростання ступеня атомного впорядкування в знов утворених метастабільних кластерах.

Четвертий розділ присвячено вивченю структури і механізму теплового розширення сплавів різного типу: сполуки InBi, евтектики Sn₅₇Bi₄₃ і сплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3}, у якого в рідкому стані компоненти не змішуються. Аналіз температурної залежності структурного фактору в сполуці InBi вказав на існування в розплаві поблизу точки ліквідус ковалентних зв'язків, тобто на існування хімічно впорядкованих кластерів сполуки, наявність яких зі зростанням температури зменшувалася. Зростання температури призводило також і до монотонного зменшення координаційних чисел та найбільш ймовірних атомних відстаней. Розрахунки вільного об'єму в межах першої координаційної сфери показали його більш високе значення, ніж для In та Bi окремо. Встановлено та пояснено немонотонну залежність вільного об'єму з ростом температури розплаву.

XRD-дослідження структури рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃ дозволили встановити немонотонну залежність значень міжатомних відстаней від температури в межах першої координаційної сфери. Автором показано, що на температурних залежностях міжатомних відстаней, об'ємного КТР та вільного об'єму відбувається зміна знаку в області температур 800...900 К, що пов'язано з переходом від неоднорідної будови розплаву до статистичного розподілу атомів.

При дослідженні структурних змін в розплаві Ga_{0,7}Bi_{0,3} з температурою експериментально показано, що вплив вільного об'єму при нагріванні є помітно більшим, ніж у розплавах чистих Ga та Bi. При температурах, що перевищують 620 К значення КТР стають від'ємними, тобто локальна структура розплаву в межах першої координаційної сфери ущільнюється разом зі зростанням об'єму внаслідок теплового розширення.

У п'ятому розділі автором, використовуючи метод комп'ютерного моделювання (обернений метод Монте-Карло), виконано аналіз температурних змін вільного об'єму та термічного розширення розплавів для усіх систем, досліджених XRD-методом. Встановлено, що щільно упакована структура індію зберігається в розплаві до 550 К, а при вищих температурах збільшується частка великих порожнин, чим і пояснюються температурні залежності основних структурних параметрів. Аналіз температурних залежностей вільного об'єму олова показав, що підвищення температури розплаву вище від точки ліквідус призводить до різкого зростання як вільного, так і флюктуаційного об'ємів. Проте, зважаючи на температурне зростання ступеня перекриття вписаних у порожнину сфер, можна стверджувати, що основний механізм теплового розширення розплаву олова пов'язаний зі збільшенням вільного об'єму, обумовленого існуванням порожнин, які за розмірами є співрозмірними з розмірами атомів. В розплавах же галію і вісмуту зі зростанням температури відносний флюктуаційний об'єм є близьким до нуля. У цьому випадку з підвищенням температури зростає не радіус порожнин, а їх кількість, причому

розміри порожнин є меншими від розміру атомів. Дослідження розплаву сполуки InBi показали, що при нагріванні до 525 К існують кластери з переважною взаємодією однорідних атомів. При подальшому зростанні температури відбуваються складні перетворення, які призводять до зменшення міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери, що обумовлює існування локального КТР. Розподіл атомів, отриманий з моделювання структури розплаву $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$, дозволив виявити домінуюче існування порожнин малого радіусу і встановити, що температурні зміни вільного об'єму узгоджуються з температурними залежностями КТР, отриманими експериментально. Для розплаву $\text{Ga}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ підтверджено отриманий експериментально висновок про те, що вплив вільного об'єму на процеси термічного розширення є більшим, ніж у розплавах кожного з його компонентів.

Загальні висновки за результатами дисертаційної роботи відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну значимість.

Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відмітити наступні.

1. Досліджено температурні залежності структурних параметрів розплавів індію, вісмуту, олова, галію та їх подвійних розплавів та проведено аналіз цих змін.

2. Встановлено наявність особливостей (аномалій) на температурних залежностях КТР розплавів та пояснено їх з точки зори структурних змін у розплавах.

3. За допомогою оберненого метода Монте-Карло розраховано розподіл вільного об'єму у системах, що досліджувалися, та встановлено механізми теплового розширення розплавів.

3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність експериментальних результатів визначається сучасним XRD-методом структурних досліджень, які були проведені на сконструйованому на кафедрі фізики металів дифрактометрі з високотемпературною камерою. Експерименти проводилися в одинакових технологічних умовах з досить високою точністю (похибка при визначенні положення першого максимуму структурного фактора складала близько 0,5 %). Для автоматизації вимірювань дифрактометр було спряжено з комп’ютером. Використання комп’ютерних методів обробки експериментальних даних та комп’ютерного моделювання дозволило більш точно описати структурні зміни в розплавах при різних температурах.

Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики металів та літературними даними.

4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.

Основні результати дисертаційної роботи та сформульовані в ній висновки висвітлені у 7 фахових статтях України та інших країн (5 входять до наукометричної бази даних Scopus), матеріалах конференції та 10 тезах доповідей конференціям. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

- [1]. Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U., Wincznewsky S. Structure and Thermal Expansion of liquid Bismuth // Materials Science Poland. – 2015. – V. – 33. – P. 669–675.
- [2]. Mudry S., Shtablavyi I. and Liudkevych U. The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium // J. Physics and Chemistry of Liquids. - 2016. – V. 55, № 2. – P. 254 – 263.
- [3]. Shtablavyi I., Mudry S., Liudkevych U. Structure and thermal expansion mechanism of liquid InBi compound // Kovove Mater. – 2017. – V. 55, № 5. – P. 351 – 356.
- [4]. Shtablavyi I., Mudry S., Liudkevych U. The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Alloy // J. Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. - V. 18, №2. – P. 198 – 205.
- [5]. Bilyk R., Liudkevych U., Mudry S. Structure and short range order of liquid Ga // Phys.-Math. Modelling and Informational Technologies. – 2017. – V. 25. – P. 7 – 13.

5. Рекомендації по використанню результатів дисертації.

Одержані результати можна рекомендувати до використання організаціям та установам, які займаються розробкою та виробництвом прецизійних металевих сплавів, як один з інструментів дослідження структурного стану розплаву перед кристалізацією, що дасть змогу обрати оптимальну температуру розплаву та час витримки при цій температурі для отримання у твердому стані матеріалів з певними фізико-механічними характеристиками.

Запропоновані методи, моделі та одержані розрахунки можуть бути використані для подальших досліджень температурних залежностей параметрів структури розплавів інших елементів та систем.

Зважаючи на низьку температуру плавлення об'єктів дослідження, вони можуть бути використаними як матричні компоненти безсвинцевих припоїв, а результати досліджень структурних змін розплавів з температурою можуть дати змогу визначити таку термочасову обробку розплавів, яка є необхідною для отримання припоїв з наперед заданими властивостями.

6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату.

Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів у опонента є ряд зауважень і побажань.

1. Використане в роботі моделювання температурної залежності структури розплавів за допомогою оберненого метода Монте-Карло не враховує

- можливості спотворення форми атомів та скорочення відстаней між ними до менших за найбільш ймовірні внаслідок направленості існуючих між деякою частиною атомів ковалентних зв'язків, що може призводити до наявності в розплаві поблизу точки ліквідус структурних одиниць типу димерів. Тому вважати всі модельні атоми сферами є не зовсім коректним.
2. Результати, наведені на рисунку 3.4 (с. 61) апроксимуються двома лінійними залежностями (від 440 К до 650 К та від 650 К до 940 К), в результаті чого зроблено висновок про існування мінімуму на температурній залежності міжатомних відстаней поблизу температури 650 К. Необхідність апроксимації двома залежностями у різних температурних інтервалах є неочевидною. Одержані результати можна описати й однією прямую.
 3. На думку опонента отримані результати і висновки були б більш конкретними і зрозуміліми, якби автор використовував поняття міжатомних відстаней та координатних чисел, а не лише вільного об'єму.
 4. Не зроблено спроби пояснити причини того, що у деяких випадках вільний об'єм не збільшується зі зростанням температури.
 5. З результатів комп'ютерного моделювання було б цікаво оцінити парціальні коефіцієнти термічного розширення компонент розплаву і порівняти їх з експериментальними даними для однокомпонентних розплавів.
 6. Є деяка кількість зауважень щодо оформлення дисертаційної роботи. Наприклад, на с. 18 п.3 наукової новизни практично повністю входить до п.2; практично всі формули пронумеровані, але посилань на ці номери у тексті немає; автор при вимірюванні одних і тих же фізичних величин користується як системними, так і позасистемними одиницями ($^{\circ}\text{C}$, \AA); на с. 57 автор стверджує, що «індій є єдиним із металів, що у кристалічному стані володіє ГЦК-граткою», що не відповідає дійсності, тощо.

Висновок

Наведені вище зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер дисертаційної роботи, не зменшують у цілому її високої оцінки. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики металів. Вирішені в дисертації наукові задачі, обсяг достовірного експериментального матеріалу, рівень інтерпретації результатів, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам до кандидатських дисертацій. Матеріали роботи досить повно відображені у провідних фахових наукових журналах, обговорювались на конференціях високого рангу та відомі спеціалістам. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації і наукових праць, зазначених у посиланнях. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Людкевич Уляни Іванівни «Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України

від 24 липня 2013 року № 569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів.

Офіційний опонент

завідувач кафедри фізики металів

Запорізького національного університету МОН України,

доктор фізико-математичних наук,

професор



B.V.Гіржон

Підпис В.В. Гіржона підтверджую
Вчений секретар Запорізького
національного університету




O.A.Проценко