

До спеціалізованої разової ради
ДФ 26.207.02.01
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
м.Київ, вул. Омеляна Пріцака,3

РЕЦЕНЗІЯ

Рецензента на дисертаційну роботу

Шевчука Володимира Анатолійовича на тему: *«Термодинамічні властивості розплавів подвійних та потрійних сплавів бісмуту, свинцю або германію з лантанідами»*, подану на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

1. Актуальність теми дисертації.

Дослідження фізико-хімічних та термодинамічних характеристик металічних розплавів є фундаментальною основою для розробки нових матеріалів із заданими властивостями (зокрема аморфних, квазі- та нанокристалічних). Створення таких матеріалів належить до пріоритетних напрямів науково-технічного прогресу України, оскільки вони мають критично важливе значення для розвитку високотехнологічних галузей промисловості: авіабудування, військової техніки, мікроелектроніки (виготовлення датчиків, магнітних головок, дифузійних бар'єрів) та переробки відходів ядерної енергетики, тощо.

Термодинамічні функції розплавів і фаз є одними з найважливіших серед численних фізико-хімічних властивостей сплавів, оскільки вони кількісно характеризують енергію міжатомної взаємодії компонентів. Знання термодинамічних величин сплавоутворення необхідні для вибору оптимальних режимів технологічних процесів одержання високоякісних сплавів і для передбачення їх поведінки в різних умовах. В зв'язку з трудомісткістю та складністю експериментального дослідження рідких сплавів подвійних Bi-La(Ce, Pr), Bi-Eu, Bi-Tm, Pb-Eu, Pb-Yb, Ge-Eu та потрійних Bi-Eu-Cu, Al-Eu-Ge систем при високих температурах, великого значення набуває моделювання їх термодинамічних властивостей. Все це також необхідно для накопичення і систематизації термодинамічних даних рідких сплавів.

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертаційна робота Шевчука В.А. містить анотацію, вступ, 5 розділів, висновки, перелік посилань та 3 додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 157 сторінок, обсяг основного тексту – 115 сторінок, що

містить 55 рисунків та 29 таблиць, список використаних джерел містить 123 найменування.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформовано мету дисертаційної роботи та завдання, що необхідно виконати для її досягнення. Представлено об'єкт, предмет та методологію дослідження, визначено наукову новизну отриманих результатів, а також їх практичне значення, зазначено особистий внесок здобувача, наведено інформацію щодо апробації основних результатів роботи, а також перелік опублікованих праць за матеріалами дисертаційного дослідження.

У першому розділі представлено огляд літературних даних щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів, а також інтерметалічних сполук подвійних систем Bi-(La, Ce, Pr), Bi-(Eu, Tm), Pb-(Eu, Yb), Eu-Ge.

За результатами проведеного літературного аналізу автор дійшов висновку, що компоненти сплавів досліджуваних систем характеризуються інтенсивною взаємодією, про що свідчать значні екзотермічні значення ентальпій утворення рідких і твердих фаз. Також встановлено, що частина обраних для дослідження двокомпонентних систем, а також усі трикомпонентні системи залишаються недостатньо вивченими.

У другому розділі описано методологію експериментальних досліджень. Наведено опис конструкції калориметра, методики проведення експериментальних калориметричних досліджень, способів обробки отриманих результатів, а також матеріалів, використаних у роботі.

У третьому розділі наведено опис методів термодинамічного моделювання, зокрема моделі ідеального асоційованого розчину (IAP), а також «геометричних» і «аналітичної» моделей, застосованих для термодинамічних розрахунків властивостей подвійних та потрійних металевих розплавів.

Застосовані в роботі методи експериментальних і теоретичних досліджень відповідають сучасним науковим підходам, що підтверджує достовірність отриманих результатів.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних і теоретичних досліджень термодинамічних властивостей рідких сплавів подвійних Bi-La, Bi-Ce, Bi-Pr, Bi-Eu, Bi-Cu-Eu, Bi-Tm, Eu-Pb, Pb-Yb, Eu-Ge систем, а також потрійної Al-Eu-Ge системи.

Експериментальні значення ентальпій змішування рідких сплавів зазначених систем були отримані калориметричним методом. Для досліджених подвійних і потрійних систем концентраційні залежності ентальпій змішування описано за допомогою поліноміальних моделей. Для

потрійних систем Bi–Cu–Eu та Al–Eu–Ge проведено розрахунки ентальпії змішування із застосуванням рівняння Редліха–Кістера–Муджіану.

Отримані експериментальні результати разом із літературними даними щодо термодинамічних властивостей розплавів подвійних систем Bi–Eu, Cu–Eu, Bi–Tm, Eu–Pb, Pb–Yb та Eu–Ge були проаналізовані в межах моделі ідеального асоційованого розчину. На основі побудованих моделей IAP виконано розрахунки ентальпій змішування та активностей компонентів розплавів зазначених подвійних систем. Крім того, для систем Eu–Pb, Pb–Yb та Eu–Ge у рамках CALPHAD-методу оцінено термодинамічні характеристики інтерметалічних сполук, що дало змогу здійснити розрахунок ліній ліквідусу для вище зазначених систем.

У п'ятому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані для систем Bi–Ln. Встановлено вплив природи Ln на перші парціальні термодинамічні властивості Ln в розплавах подвійних систем Bi–Ln та вплив природи Ln на властивості розплавів систем Pb–Ln. З застосування отриманих результатів, а також існуючих літературних даних представлено прогнози термодинамічних властивостей потрійних систем: Bi–Cu–Ce, Bi–Cu–La, Bi–Cu–Pr, Bi–Cu–Tm, Al–Pb–Eu(Yb) при 1200 К.

3. Ступінь обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна.

Основні наукові положення та отримані дані, які представлені в дисертаційній роботі Шевчука В.А., обґрунтовані в повному обсязі. В представлені роботі дисертантом чітко визначено мету, а також основні завдання наукового дослідження, об'єкт та предмет дослідження. Поставлені завдання успішно вирішено із застосуванням сучасного наукового обладнання та актуальних методів дослідження. Використання фундаментальних наукових підходів, підтверджених сучасними експериментальними й теоретичними методами, забезпечило отримання достовірних і науково обґрунтованих результатів.

4. Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

Наукова новизна отриманих в роботі наукових результатів полягає в наступному:

Вперше методом калориметрії виміряні парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Bi–La(Ce, Pr), Bi–Eu, Bi–Tm, Pb–Eu, Eu–Ge та потрійних систем Bi–Eu–Cu, Al–Eu–Ge в температурному інтервалі 1100–1400 К, в широкій області складів. Для

розширення інформації про енергії міжатомної взаємодії у вивчених розплавах, за відомими моделями (ІАР, «геометричними», Редліха–Кістера–Муджіану) розраховані термодинамічні властивості розплавів вивчених подвійних і потрійних систем в широкій області складів. Із власних (експериментальних) і літературних термохімічних властивостей розплавів і сполук систем встановлено, що їх енергія міжатомної взаємодії обумовлена розмірним фактором.

Уточнена ДСС Eu–Ge буде використана для досліджень подібних і більш складних систем.

5. Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях.

Зміст дисертаційної роботи Шевчука В.А. поданий у 8 наукових працях, 7 із яких є фаховими виданнями, одна стаття опублікована у журналі 3-го квартилю, що входить до наукометричної бази даних Scopus. Представлені результати пройшли апробацію на 6 конференціях. З врахуванням вищезазначеного, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію та є достовірними та науково обгрунтованими. Представлена дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження.

6. Зауваження до дисертації.

1. У переліку опублікованих праць одна й та сама стаття представлена двічі — у вигляді україномовної та перекладної версій. На думку рецензента, доцільно було б чіткіше розмежувати такі публікації та уникнути їх подвійного подання для більш коректного представлення наукового доробку автора.

2. В розділі 1, автор зазначає, що в літературних джерелах є відомості щодо фазових рівноваг в системах Bi–Ln, які змодельовані за допомогою методу CALPHAD, однак в представленому літературному огляді відсутні зазначені діаграми стану. В літературному огляді доцільно було б навести відповідні діаграми стану, що дозволило б більш повно представити результати попередніх досліджень та покращити сприйняття матеріалу.

3. У тексті третього розділу недостатньо висвітлено питання щодо програмного забезпечення, використаного для проведення розрахунків за «аналітичною» та «геометричними» моделями. Доцільно було б детальніше описати застосовані програмні засоби та їх функціональні можливості.

4. Під час оформлення рисунків автор по-різному розміщує вісь «х» — як у нижній, так і у верхній частині графіків. Причому в окремих випадках зміна розташування осі спостерігається навіть у межах одного рисунка (рис.

4.6, 4.8, 4.30, 5.2, 5.4, 5.6). Таке оформлення потребує додаткового пояснення, оскільки причини вибору різного розташування осі «х» у роботі не наведені. Також у тексті дисертаційної роботи трапляються окремі стилістичні та технічні неточності та незначні описки. Водночас зазначені зауваження мають поодинокий характер, не впливають на загальний зміст роботи, достовірність отриманих результатів і рівень наукових висновків, а тому не знижують загального позитивного враження від представленого дослідження.

Загальні висновки стосовно дисертації

Висловлені зауваження мають переважно рекомендаційний характер і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи загалом.

На мою думку, дисертаційна робота Шевчука В.А. «Термодинамічні властивості розплавів подвійних та потрійних сплавів бісмуту, плюмбуму або германію з лантаноїдами» є завершеним науковим дослідженням, у якому отримано нові наукові результати в галузі хімії. Сукупність представлених результатів має важливе значення для розвитку матеріалознавства та сприяє створенню нових матеріалів із магнітними, термоелектричними та іншими перспективними функціональними властивостями.

Дисертаційна робота за обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6–9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів країни від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Шевчук Володимир Анатолійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 – хімія.

завідувач відділом

«Функціональної кераміки на основі рідкісних земель»

ІПМ НАН України, д-ра хім. наук., ст. досл.

Авгу Оксана КОРНІЄНКО

Підпис д-ра хім. наук. КОРНІЄНКО Оксани ЗАСВІДЧУЮ

Учений секретар Інституту
проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича

канд. фіз.-мат. наук, ст. досл.



Денис МИРОНЮК