

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ШЕВЧУКА Володимира Анатолійовича на тему «Термодинамічні властивості розплавів подвійних та потрійних сплавів бісмуту, плюмбуму або германію з лантаноїдами», представленої до здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 – хімія

Актуальність теми дисертації

Сплави бісмуту, плюмбуму, германію з рідкісноземельними металами привертають до себе увагу можливістю створення нових матеріалів і сплавів, таких як термоелектричні, напів- та надпровідні, аморфні, квазі- і нанокристалічні. Такі матеріали знаходять застосування в електронних приладах, датчиках, компонентах військової техніки. Бісмут знаходить широке застосування при переробці відходів ядерного палива. Результати досліджень Шевчука В. А. розширюють знання стосовно термодинамічних властивостей рідких сплавів, які будуть корисними для подальшого дослідження та моделювання фазових рівноваг систем.

Робота Шевчука В. А. присвячена експериментальному дослідженню термодинамічних властивостей рідких сплавів двокомпонентних систем Bi–(Ce, Eu, La, Pr, Tm), Pb–(Eu, Yb), Eu–Ge та трикомпонентних систем Bi–Cu–Eu, Al–Eu–Ge. На основі отриманих результатів з використанням математичних («геометричні» моделі та модель Редліха–Кістера–Муджіану) та феноменологічних моделей (модель ідеального асоційованого розчину) було описано термодинамічні властивості розплавів досліджених систем. Отримані надійні дані щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів та параметри моделей, що описують енергію Гіббса рідких сплавів, можуть бути використані для термодинамічного опису діаграм стану досліджених систем.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Шевчука В. А. є її виконання у рамках 2 держбюджетних науково-дослідних тем у відділі фізичної хімії за планом досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи, проведено з необхідною повнотою на основі аналізу експериментальних даних, одержаного з використанням сучасного калориметру, методики проведення експериментів та обробки отриманих результатів. Висновки щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів також зроблено на основі аналізу теоретичних результатів, отриманих з використанням моделі асоційованого розчину. Ґрунтовності частині основних результатів також надає використання для опису лінії ліквідус ряду досліджених систем CALPHAD-методу.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків, зроблених у роботі базується на аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і заперечень не викликають. Кожен розділ роботи закінчується висновками, що в достатній мірі обґрунтовані.

Наукова новизна досліджень та отриманих результатів

В роботі дисертант після аналізу літературних даних та актуальності, поставив мету експериментально дослідити ентальпії змішування рідких сплавів двокомпонентних систем Bi–(La, Ce, Pr), Bi–(Eu, Tm), Pb–(Eu, Yb), Eu–Ge та трикомпонентних систем Bi–Eu–Cu, Al–Eu–Ge; визначити чинники, що впливають на енергетику утворення трикомпонентних розплавів та характер взаємодії у граничних двокомпонентних розплавах; змоделювати термодинамічні властивості розплавів досліджуваних систем як з використанням моделі ідеального асоційованого розчину, так і застосовуючи різні математичні моделі; розрахувати термодинамічні властивості досліджуваних систем та координати ліквідусу деяких двокомпонентних систем. Для досягнення поставленої мети автором було також обрано як основний метод експериментальних досліджень високотемпературну калориметрію, а для проведення теоретичних досліджень було обрано сучасні математичні та феноменологічні моделі, що дозволяють описати термодинамічні властивості рідких сплавів.

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі вперше отримано значний набір даних з термодинаміки двокомпонентних систем Bi–(La, Ce, Pr), Bi–(Eu, Tm), Pb–(Eu, Yb), Eu–Ge та трикомпонентних систем Bi–Eu–Cu, Al–Eu–Ge, який доповнює існуючі бази таких даних. Також ці дані будуть в подальшому використані при описі термодинамічних властивостей рідких сплавів систем з більшим числом компонентів, при вдосконаленні існуючих термодинамічних описів систем. Вони відкривають шлях для науково обґрунтованого процесу розробки нових матеріалів, що проявляють магнітні, термоелектричні та інші цікаві та корисні властивості. З практичної точки зору, отримані автором дані та термодинамічні моделі можуть бути використані фахівцями з хімічного матеріалознавства, фізичної хімії, металофізики та ін. науковцями для розв’язання проблем розробки новітніх сплавів.

Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Шевчука В. А. опубліковано 14 наукових праць, у тому числі 7 статей у фахових виданнях, 1 статтю у науковому фаховому виданні, що включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, і 6 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій. Цього достатньо для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

Дана дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження.

Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Шевчука В. А. складається з вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 123 найменувань та трьох додатків. Повний обсяг дисертації складає 157 сторінок, включає 29 таблиць та 55 рисунків. Об’єм тексту (115 стор.) не перевищує верхню межу, яка становить 7 авторських аркушів. Дисертація оформлена на високому рівні і не викликає суттєвих зауважень з цієї точки зору.

У вступі автором описано актуальність досліджень термодинамічних властивостей рідких сплавів двокомпонентних систем Bi–(La, Ce, Pr), Bi–(Eu, Tm), Pb–(Eu, Yb), Eu–Ge та трикомпонентних систем Bi–Eu–Cu, Al–Eu–Ge. Також у вступі автор сформулював мету та задачі дослідження, обґрунтував наукову новизну і практичне значення передбачуваних результатів.

У першому розділі автором виконано аналіз літературних даних про термодинамічні властивості рідких сплавів і інтерметалічних сполук двокомпонентних систем Bi–(La, Ce, Pr), Bi–(Eu, Tm), Pb–(Eu, Yb), Eu–Ge.

За результатами літературного огляду автор робить висновок, що компоненти сплавів досліджуваних систем схильні до сильної взаємодії, що проявляється в значних екзотермічних величинах для ентальпій утворення рідких та твердих фаз. Відзначено, що деякі з обраних для дослідження двокомпонентних та всіх трикомпонентних систем є не дослідженими.

У другому розділі описані конструкція калориметра, методика експериментального калориметричного дослідження та процедури обробки отриманих результатів, та використані в роботі матеріали.

У третьому розділі описано методики термодинамічного моделювання: модель ідеального асоційованого розчину (IAP), “геометричні” та “аналітична” моделі для термодинамічних розрахунків властивостей подвійних і потрійних металічних розплавів.

Використані в роботі методики експериментальних та теоретичних досліджень відповідають сучасному рівню, що може свідчити про достовірність отриманих результатів.

У четвертому розділі показані результати експериментальних та теоретичних досліджень термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Bi–La, Bi–Ce, Bi–Pr, Bi–Eu, Bi–Cu–Eu, Bi–Tm, Eu–Pb, Pb–Yb, Eu–Ge, Al–Eu–Ge.

Експериментальні дані про ентальпії змішування рідких сплавів систем Bi–La, Bi–Ce, Bi–Pr, Bi–Eu, Bi–Cu–Eu, Bi–Tm, Eu–Pb, Pb–Yb, Eu–Ge, Al–Eu–Ge отримано калориметричним методом. Для досліджених подвійних та потрійних систем концентраційну залежність ентальпій змішування описано поліноміальними моделями. Для потрійних систем Bi–Cu–Eu, Al–Eu–Ge також виконані розрахунки ентальпії змішування за рівнянням Редліха–Кістера–Муджіану.

Отримані експериментальні дані та наведені в літературі дані щодо термодинамічних властивостей розплавів подвійних систем Bi–Eu, Cu–Eu, Bi–Tm, Eu–Pb, Pb–Yb, Eu–Ge були описані моделлю ідеального асоційованого

розчину. Отримані моделі IAP були використані для розрахунків ентальпій змішування та активностей компонентів розплавів подвійних систем Bi–Eu, Cu–Eu, Bi–Tm, Eu–Pb, Pb–Yb, Eu–Ge. Для систем Eu–Pb, Pb–Yb, Eu–Ge в рамках CALPHAD-методу було також оцінено термодинамічні властивості інтерметаллідів, що також дозволило виконати розрахунок лінії ліквідусу в кожній з цих систем.

В п'ятому розділі дисертаційної роботи виконано співіставлення термодинамічних властивостей розплавів та ряду інтерметалічних фаз подвійних систем, що містять Bi, Pb, Ge, Al з РЗМ, з різницею молярних об'ємів і електронегативностей компонентів, встановлено залежність від порядкового номера Ln. Також виконано розрахунок ентальпій змішування розплавів різноманітних трикомпонентних систем Bi–Cu–(Ce, La, Pr, Tm), Al–Pb–(Eu, Yb). Уточнено і прогнозовано значення перших парціальних ентальпій змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за власними даними при $T = 1220 \pm 1\text{K}$ і літературними, вивченими методом ЕРС при 800–1100K для гомогенних розплавів.

По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

1. З опису методики проведення експериментів невідомо, в якій атмосфері проводили дослідження. Також слід прояснити питання щодо запобігання окисненню зразків з таких металів, як лантан, церій та празеодим, що на повітрі добре окиснюються?
2. В тексті 3-го розділу не описано програмні засоби, які використовувалися при розрахунках за “аналітичною” і “геометричними” моделями.
3. В розділі 4.4 не наведено параметри моделі IAP для рідких сплавів системи Bi–Eu.
4. В тексті підрозділу 4.5 не наведено опис та параметри для моделі термодинамічних властивостей для рідких сплавів Bi–Cu.
5. В тексті дисертації присутні дрібні описки та неточності, які не є критичними.

Загальні висновки стосовно дисертації

Зроблені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Шевчука В. А. «Термодинамічні

властивості розплавів подвійних та потрійних сплавів бісмуту, плюмбуму або германію з лантаноїдами» є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові результати в галузі хімії, які в сукупності ефективно сприяють розробці нових матеріалів, що проявляють магнітні, термоелектричні та інші цікаві та корисні властивості.

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 України 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.

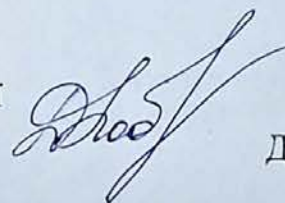
Доцент кафедри ливарного виробництва і обробки матеріалів тиском,
доктор хімічних наук



Павло АГРАВАЛ

Підпис д-ра хім. наук, доцента Павла АГРАВАЛА засвідчую:

Начальник відділу кадрів
Донбаської державної машинобудівної академії



Діана ЛОБОДА