

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Рокоманюк Марії Василівни

на тему «*Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів*», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

Актуальність теми. Температурні вимірювання широко застосовуються в різних галузях науки, техніки, медицини, військовій справі тощо. У зв'язку з постійним розширенням предметних областей температурних вимірювань, зокрема необхідності здійснення вимірювань в умовах космосу, перебігу ядерних реакцій у реакторах атомних електростанцій і т.д., проблематика науково-технічних досліджень в галузі температурних вимірювань постійно розширюється, виникає нагальна потреба у прецизійних вимірюваннях в розширеному діапазоні температур.

Забезпечення високих метрологічних характеристик засобів температурних вимірювань потребує, в першу чергу, розроблення сенсорів, здатних зберігати свої характеристики, зокрема, стабільність і відтворюваність у широкому діапазоні температур та впродовж тривалого часу експлуатації. Вищенаведене обумовлює **актуальність** вирішення поставленого в роботі *Рокоманюк М.В.* комплексного науково-технічного завдання підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється в отриманні чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ і $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та запровадженням сучасних методів моделювання їхніх властивостей.

Розв'язання такого завдання потребувало проведення глибоких комплексних наукових досліджень на стиках різних наукових напрямів – термометрії, матеріалознавства, новітніх інформаційно-вимірювальних технологій та ін. Запроваджений комплексний підхід дозволив *Рокоманюк М.В.* не лише пояснити перебіг фізичних процесів в матеріалах чутливих елементів перетворювачів температури, пов'язаних з їхньою деградацією, але й запропонувати технологію створення нових матеріалів та чутливих елементів термоперетворювачів на їхній основі з прогнозованими та стабільними властивостями.

Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів. Положення та висновки дисертаційної роботи достатньо обґрунтовані теоретичними та експериментальними дослідженнями. Ця оцінка базується на коректній постановці мети та завдань дослідження, використанні перевірених вихідних даних, застосуванні адекватних методів досліджень, логічному та чіткому формулюванні їхніх результатів, на підтвердженні теоретичних висновків щодо запропонованих технічних рішень і очікуваних властивостей розроблюваних засобів температурних вимірювань метрологічними дослідженнями.

Основним засобом досягнення поставленої мети є комплексний підхід до аналізу фізичних процесів при роботі чутливих елементів засобів вимірювання температури, а також методів їхніх метрологічних досліджень. В роботі коректно використовуються положення математичного моделювання структурних, енергетичних, кінетичних, магнітних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів та засобів вимірювання температури; загальної теорії вимірювання та вимірювань теплових величин; методів рентгенівського та спектрального аналізів матеріалів чутливих елементів перетворювачів температури.

Мета, наукова новизна та значення результатів досліджень. Основні наукові положення, висновки і рекомендації, отримані *Рокоманюк М.В.* і представлені в дисертації, безпосередньо пов'язані з досягненням **мети досліджень**, яка полягала у *розвитку* засобів температурних вимірювань шляхом отримання чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з покращеними метрологічними і експлуатаційними властивостями та запровадження моделювання властивостей повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW).

До найважливіших наукових результатів роботи (**наукова новизна**) належать наступні:

– *Розвинуто принципи* отримання чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ і $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з наперед заданими характеристиками (функціями перетворення) шляхом запровадження моделювання властивостей досліджених термометричних матеріалів лінеаризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічним покроковим корегуванням початкових умов моделювання з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними властивостями.

–*Уперше встановлено закономірності функцій* перетворення чутливих елементів перетворювачів температури з покращеними метрологічними характеристиками на основі досліджених новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у температурному діапазоні $4,2\div 1300$ К.

–*Розвинуто* метод отримання серії чутливих елементів термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ шляхом побудови термоелектричної пари з використанням новітніх термометричних матеріалів: (1) з електронним типом провідності та (2) з дірковим типом провідності, що дозволяє збільшити чутливість у ~ 5 разів та розширяє діапазон температурних вимірювань.

–*Розвинуто* метод отримання серії термічно стабільних чутливих елементів термоперетворювачів опору з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, що розширяє діапазон та підвищує точність температурних вимірювань.

Практичне значення результатів роботи. Практичне значення роботи полягає у створенні науково-технологічних засад моделювання та отримання нових чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ зі стабільними і відтворюваними характеристиками у широкому діапазоні температур.

Основні результати теоретичних і експериментальних досліджень автора впроваджені на ряді підприємств і науково-дослідних організацій України, а саме: в ПрАТ НВО “Термоприлад”, м. Львів, Акт про впровадження від 20.12.2024 р.; АТ “Львівський хімічний завод”, м. Львів, Акт про впровадження від 09.01.2025 р.; ТОВ «Теплосoft», м. Львів, Акт про впровадження від 23.03.2023р. та ТОВ «Репласт» м. Львів, Акт про впровадження від 24.04.2023р.; у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету «Львівська політехніка», Акт про впровадження від 15.04.2025р.

Структура дисертації та зміст розділів. Дисертаційна робота *Рокоманюк М.В.* складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 111 найменувань та 6 додатків. Загальний обсяг роботи складає 154 сторінки, з них 108 сторінок основного тексту, що включає 51 рисунок, 7 таблиць та 24 формули. Робота написана українською мовою.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, вказані мета і завдання досліджень, сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів,

показано зв'язок з виконаними НДР, особистий внесок здобувача в публікаціях, представлена інформація з апробації, реалізації і впровадження результатів роботи.

У першому розділі розглянуто принципи електрорезистивної та термоелектричної термометрії, чутливі елементи термометрів опору на основі напівпровідникових матеріалів, особливості кристалічної та електронної структур базових матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів. Зазначено, що електрорезистивні термометри, побудовані на основі традиційних напівпровідникових матеріалів, мають високу чутливість та часову стабільність параметрів, і разом з цим мають низьку верхню межу вимірювальних температур. Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів, вітка термопари яких виготовлена з інтерметалічних напівпровідників мають, у порівнянні з традиційними, вищу чутливість, ширший діапазон температурних вимірювань, а їхні характеристики мало чутливі до впливу магнітного поля. Зазначено, що чутливі елементи електрорезистивних термоперетворювачів, реалізовані на основі інтерметалічних напівпровідників дають змогу розширити діапазон температурних вимірювань.

Однак, при експлуатації засобів температурних вимірювань в екстремальних умовах (високі температури, наявність зовнішнього магнітного поля), чутливі елементи яких виготовлені з інтерметалічних напівпровідників, вони втрачають стабільність та відтворюваність властивостей через структурну деградацію термометричних матеріалів.

Зроблено висновок про те, що розв'язання проблеми розширення діапазону температурних вимірювань термометрами опору та термоелектричними термометрами, покращення їхньої чутливості, температурної та часової стабільності лежить у площині пошуку нових матеріалів термоперетворювачів, однозначності їхніх термометричних характеристик.

Аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань дозволив *Рокоманюк М.В.* сформулювати науково-технічне завдання, мету та завдання дисертаційного дослідження.

Другий розділ присвячено розгляду методів та засобів теоретичних та експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів перетворювачів температури з досліджених напівпровідникових термометричних матеріалів, обґрунтуванню вибір методу моделювання та дослідження структури чутливих елементів термоперетворювачів, методів експериментальних досліджень електроопору, термо-ерс та питомої магнітної сприйнятливості. Вказано, що використання сучасних методів комп'ютерного моделювання властивостей чутливих елементів перетворювачів температури, а також експериментальні вимірювання особливостей їхньої кристалічної структури, температурних залежностей кінетичних та магнітних властивостей у широкому температурному

діапазоні сприяє забезпеченню достовірності отриманих результатів дисертаційного дослідження.

Результати експериментальних досліджень чутливих елементів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів були реперними точками при порівнянні їх з результатами комп'ютерного моделювання. Таке порівняння дозволяло встановити причини розбіжностей між результатами моделювання та експерименту, а також корегувати параметри розрахунків (початкові умови), щоб наблизити значення експерименту та розрахунків. Запропонований підхід дозволив *Рокоманюк М.В.* розвинути принципи моделювання структурних, енергетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

В третьому розділі розвинуто фізичні засади отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, виготовлених з напівпровідникових термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, отриманих легуванням базового напівпровідника $TiCoSb$ атомами Sc , Mo та Mn . На основі проведених досліджень було отримано лінійку нових чутливих елементів для електрорезистивної та термоелектричної термометрії зі стабільними та відтворюваними властивостями за температур $4.2 \div 1300$ K.

Рокоманюк М.В. показала, що головним фактором нестабільності властивостей чутливих елементів перетворювачів температури на основі досліджених раніше інтерметалідів $TiNiSn$, $ZrNiSn$ та $HfNiSn$ є невідповідність їхньої кристалічної структури, що за умов повторювання циклів нагрів-охолодження змінює просторове розташування атомів. Це є основною причиною невідтворюваності їхніх властивостей, що унеможлиблює їхнє використання за високих температур.

Натомість, запорукою стабільності та прогнозованості роботи отриманих чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є стабільність їхньої кристалічної структури, яка була досягнута шляхом упорядкування структури базового напівпровідника. У залежності від типу та концентрації домішкових атомів Sc , Mo та Mn було отримано термометричні матеріали з додатними та від'ємними знаками термо-ерс. Це дозволило отримати термоелектричні перетворювачі з двох віток термопари з різними знаками для температурних вимірювань за $T=4.2 \div 1300$ K.

Запровадженням розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) дозволило *Рокоманюк М.В.* підвищити точність моделювання, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками. А це, у свою чергу, значною мірою вирішує сформульоване науково-технічне завдання розширення діапазону температурних вимірювань з одночасним покращенням характеристик чутливих елементів.

Запровадження термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, які у залежності від концентрації домішкових атомів Sc можуть мати додатні або від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, дозволяє отримати термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії (дві вітки термопар з різними знаками).

В четвертому розділі представлено результати дослідження окремих чутливих елементів перетворювачів температури, що виготовлені на основі новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$. Основою чутливого елемента термометра опору були зразки термометричного матеріалу прямокутної форми $0,5 \times 0,5 \times 5$ мм³ з контактними провідниками з мідного/платинового дроту. *Рокоманюк М.В.* отримала два варіанти чутливих елементів термоперетворювачів опору: до 450 К, в яких використано контактні провідники з мідного дроту, та до 1300 К, в яких використано контактні провідники з платинового дроту. Нові термометричні матеріали можуть бути використані для побудови чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з високою чутливістю та стабільними й відтворювальними метрологічними характеристиками у діапазоні 4,2÷1300 К.

Розвинуто метод отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4.2–1300 К. Встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ та $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у діапазоні 4,2÷1300 К. Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів підвищують чутливість у 3÷5, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні 4.2–1300 К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари. У свою чергу, ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору набагато перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі

напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання середніх та високих температур. Досліджена часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі 300÷1300 К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними у межах $\pm 0,015$ К та $\pm 0,025$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.

У додатках наведено акти впровадження результатів дисертаційної роботи в різних організаціях та установах України.

Характеристика змісту роботи в цілому. У результаті проведеного комплексу досліджень *Рокоманюк М.В.* обґрунтувала та вирішила важливе науково-технічне завдання з підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється в отриманні чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ і $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та запровадженням сучасних методів моделювання їхніх властивостей.

Здобувачка розвинула принципи отримання чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ і $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з наперед заданими характеристиками шляхом запровадження лінеаризованого методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) для моделювання властивостей матеріалів термоперетворювачів, зокрема, структурних, термодинамічних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних. Запровадження циклічного покрокового корегування початкових умов моделювання властивостей термометричних матеріалів з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення дозволило підвищити точність моделювання і отримати чутливі елементи перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

Як результат, вперше отримано лінійку чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4.2–1300 К, в яких у залежності від знаку термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, платиноройд-термометричний матеріал або термометричний матеріал (1)-термометричний матеріал (2). Отримані результати дослідження впроваджені та використовуються на підприємствах та організаціях України, про що свідчать відповідні Акти.

В цілому, дисертація Рокоманюк М.В. характеризується завершеністю, вдалою структурою побудови та логічною послідовністю викладення матеріалу. Висновки після кожного розділу, а також загальні висновки відповідають отриманим у дисертації науковим і практичним результатам.

Оформлення дисертації. Дисертація написана українською мовою на високому науково-професійному рівні, містить важливі наукові положення, які характеризуються новизною і корисністю, а також практичні результати, що знайшли застосування в промисловості та в науково-дослідних організаціях. Рівень досліджень та глибина розгляду питань відповідає чинним в Україні вимогам до дисертацій.

У дисертації здобувача представлено виключно результати власних досліджень. Як впливає із *«Звіту подібності»* та *«Довідки про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Рокоманюк М.В.»* у ній **відсутні** елементи фальсифікації, компіляції, плагіату та запозичень, що констатує відсутність порушення академічної доброчесності. Використання текстів інших авторів мають належні посилання на відповідні джерела.

Висвітлення результатів дисертації в опублікованих працях. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки та рекомендації повністю відображені у наукових статтях, опублікованих у фахових виданнях, доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях та захищені Патентом України на корисну модель. За темою дисертації опубліковано 29 наукових праць, серед яких: 13 статей у міжнародних та вітчизняних періодичних фахових виданнях, з яких 3 статті індексується у Scopus, 6 – Copernicus, 4 статті у фахових виданнях України, 1 патент України на корисну модель, 15 матеріалів та тез за результатами міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференцій.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи обговорювались на низці міжнародних науково-технічних конференцій.

Зауваження до тексту дисертації. До тексту дисертаційної роботи є наступні зауваження:

1. В роботі недостатньо уваги приділено загальній методиці проведення досліджень, яка, на мою думку, повинна охоплювати в сукупності як способи отримання матеріалів із заданою концентрацією легуючих матеріалів, так і методи та методики модельних і експериментальних досліджень їхніх характеристик.

2. У п. 4.1 та 4.2 наведено результати проведених експериментальних досліджень характеристик чутливих елементів перетворювачів температури,

зокрема питомого електроопору, вказано числові дані з точністю до 4 – 5 десяткових знаків, але достовірність отриманих результатів не повною мірою підтверджена відомостями про використані засоби вимірювальної техніки, методики та умови проведення вимірювань.

3. У дисертації наведено експериментальні результати дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на властивості чутливих елементів перетворювачів температури. Однак з представленого не зрозуміло, у який спосіб прикладалося зовнішнє магнітне поле до досліджуваного зразка термометричного матеріалу та термоелемента – повздовж чи впоперек зразка?

4. В розділі 4 використано інтерполяційне представлення функціональної залежності характеристик матеріалу чутливого елементу від температури (див., до прикладу, рис. 4.1. – 4.3 та 4.5. – 4.8), проте не вказано метод їх отримання та точність інтерполяції, а коефіцієнти B_i інтерполяційних рівнянь наведені без розмірностей.

5. Дисертантка зазначає, що «Основою чутливого елемента термометра опору на основі досліджених термометричних матеріалів служать полікристалічні зразки прямокутної форми розмірами $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³)». У зв'язку з цим, виникає запитання щодо відтворюваності результатів, отриманих на полікристалічних зразках. Чи були спроби отримати монокристалічні зразки і чи це є можливим технологічно?

6. Не зрозуміло, чим керувалася авторка при визначенні температурних меж дослідження ($4,2 \div 1300$ K) термометричних матеріалів та термоперетворювачів на їх основі.

7. З матеріалів дисертації не зрозуміло, чи відрізнялися електрокінетичні властивості масивних термометричних матеріалів та виготовлених з них провідників для формування термоелектричної пари шляхом волочіння.

8. У тексті дисертації зустрічаються стилістичні та граматичні помилки.

Загальний висновок

Наведені зауваження жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи *Рокоманюк М.В.*, яка є завершеним науковим дослідженням, що містить отримані особисто здобувачем нові наукові результати. Проведений аналіз дисертаційної роботи «Розроблення чутливих елементів перетворювачів температури на основі новітніх термометричних матеріалів» свідчить, що за змістом, оформленням, обсягом, науковою новизною і науковими

публікаціями, важливістю та глибиною вирішення науково-технічного завдання підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що виявляється в отриманні чутливих елементів перетворювачів температури з новітніх термометричних матеріалів $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ і $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками та запровадженням сучасних методів моделювання їхніх властивостей, вона **відповідає** вимогам МОН України щодо оформлення дисертацій (наказ МОН України №40 від 12.01.2017 разом зі змінами згідно наказу МОН України №759 від 31.05.2019) та Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, зі змінами), а її авторка **Рокоманюк Марія Василівна** заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка (галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування).

Офіційний опонент,

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
лабораторії теплометрії
Інституту технічної теплофізики
Національної академії наук України



Сергій ІВАНОВ

Підпис засвідчую

Вчений секретар ІТТФ НАН України



Олег Ступак