

## **ВІДГУК**

**офіційного опонента на дисертацію Білика Романа Миколайовича  
«Трансформація кластерної будови рідких металів при формуванні  
багатокомпонентних розплавів», поданої на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю  
01.04.13 – фізики металів**

### **1. Актуальність та практичне значення роботи.**

Багатокомпонентні металеві сплави почали привертати більшу увагу дослідників порівняно з подвійними сплавами в першу чергу завдяки фундаментальному інтересу з точки зору структури та термодинамічних властивостей, а також через розширення сфери практичного застосування. Цей інтерес особливо зрос в останні роки у зв'язку з відкриттям нового класу сплавів з покращеними властивостями – високоентропійних металевих сплавів. Однак для розуміння процесів сплавоутворення в них та з метою прогнозування умов їх властивостей є необхідним їхнє всебічне вивчення. На сьогодні проводиться значна кількість досліджень з вивчення структури та фізичних властивостей високоентропійних багатокомпонентних сплавів на основі алюмінію, міді та інших елементів, але цих результатів ще недостатньо для створення фізичних основ сплавоутворення в них. Крім того, більшість таких досліджень стосується твердого стану, тоді як для рідкого їх дуже мало. Але є абсолютно зрозумілим, що вивчення структури та властивостей у рідкому стані є надзвичайно важливим, оскільки у більшості випадків синтез багатокомпонентних сплавів розпочинається з рідкої фази. При цьому важливо мати інформацію не лише при температурах близьких до температури плавлення, а й при вищих температурах. З цієї причини зручними для дослідження є легкоплавкі багатокомпонентні сплави, температурний інтервал існування рідкої фази є великий і які у методичному плані є легшими для дослідження порівняно з високотемпературними розплавами. Враховуючи все сказане, можна вважати, що дисертаційна робота Білика Романа Миколайовича «Трансформація кластерної будови рідких металів при формуванні багатокомпонентних розплавів» є актуальною.

### **2. Зміст роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Здобувач виконав значний обсяг експериментальної роботи із залученням теоретичних наближень, сучасних методик експериментальних досліджень, методів інтерпретації, а також комп’ютерних програм для аналізу результатів та розрахунку фізичних параметрів.

Дисертаційна робота складається зі вступу, методичного розділу, трьох розділів експериментальних досліджень, загальних висновків, списку використаної літератури та додатку.

У вступі автором досить аргументовано обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та основні задачі дослідження, сформульовано наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів.

У **першому** розділі на основі короткого, але ґрунтовного аналізу вітчизняних та зарубіжних літературних даних зроблено висновок про стан наукової проблеми, яку досліджує автор. Зокрема підкреслено, що, незважаючи на значну кількість як експериментальних, так і теоретичних робіт, присвячених структурі рідких металевих розплавів, надзвичайно мало уваги приділяється її тлумаченню з позиції квазіполікристалічної моделі. Особливо це стосується кластерного підходу, який вже тривалий час використовується для інтерпретації структури рідких металів, але у більшості випадків лише якісно. Крім того, в літературі не показано як кластерна структура окремого металу трансформується при формуванні багатокомпонентного розплаву. Відзначено, що крім структури, це стосується і структурно-чутливих фізичних властивостей, таких як, наприклад, густина чи поверхневий натяг. Показано, що існуючі теоретичні наближення оцінки поверхневого натягу зі структурних даних для простих рідин не апробовано на складніших рідинах з мікронеоднорідною будовою і зокрема на металічних розплавах. Позитивним фактом є відзначення наявності робіт, які показують задовільне узгодження щодо взаємозв'язку структурно-чутливих властивостей розплавів з їхньою мікронеоднорідною будовою. Спираючись на аналіз літературних даних, і були сформульовані завдання даної роботи.

В цілому, матеріал, що викладений в цьому розділі є достатньо повний та відображає сучасний стан проблем, які існують у фізиці металевих розплавів.

**Другий** розділ містить опис використаних в дисертаційній роботі методик, пристрійств та установок для дослідження структури, поверхневого натягу, фазових переходів у металевих розплавах. Вивчення структури рідких металів здійснено з використанням методу дифракції Х-променів. Слід окремо відзначити те, що автор використовував *CuKa* – випромінювання, що дало можливість точніше вивчити профіль головного максимуму структурного фактора, на відміну від більшості наявних літературних даних отриманих з допомогою жорсткішого Х-випромінювання.

Дослідження політерм поверхневого натягу та густини проведено за допомогою методу лежачої краплі, але з використанням сучасної апаратури та комп’ютерних програм для контролю й вимірювання температури та обробки й аналізу цифрових зображень.

Для встановлення температури плавлення багатокомпонентного сплаву використовувався метод диференційного термічного аналізу з комп’ютерним забезпеченням.

Наочанок можна відзначити, що використані у роботі експериментальні методи вимірювань, розрахунку й інтерпретації одержаних результатів дали можливість виконати поставлені в роботі завдання.

У **третьому** розділі, який є одним з основних, подано результати Х-променевого дослідження структури одноатомних розплавів, а також їхніх

значень густини та коефіцієнта поверхневого натягу. Тлумачення одержаних результатів проведено з використанням квазіполікристалічної моделі.

Тут варто відзначити, що на основі аналізу отриманих структурних факторів підтверджено структурну мікронеоднорідність в рідких In, Ga, Sn та Bi. В першому наближенні структуру досліджуваних рідких металів автор розглядає як дві підструктури з різною щільністю упаковки, що еквівалентно наявності двох типів мікроуgrpувань(кластерів) в розплаві, але різними структурними параметрами. Розділення первого максимуму структурного фактора на парціальні складові хоча і не є абсолютно строгим методом, але все-таки дало змогу визначити параметри кожного типу кластерів і оцінити їхню відносну частку в розплаві. Іншою важливою особливістю є те, що автор показав, що наявність кластерів двох типів спричиняє не лише структурну мікронеоднорідність рідких металів, а й відображається також на структурно-чутливих властивостях і, зокрема у досліджуваних розплавах, вона є причиною зростання коефіцієнта поверхневого натягу.

**Четвертий** розділ є логічним продовженням попереднього і стосується досліджень структури та поверхневого натягу бінарної рідкої системи Ga-Sn евтектичної(8,5 ат. % Sn) та біляеквіатомної (43 ат. % Sn) концентрацій. Інтерпретацію результатів структурних досліджень розплавів системи Ga-Sn відповідних концентрацій проведено з врахуванням кластерної будови рідких компонент, діаграми стану та термодинамічних величин. Дисертант, спираючись на експериментальні криві структурного фактора, показав, що значення головних параметрів структури в розплаві евтектичної концентрації, незважаючи на переважаючий вміст галію, займають проміжне положення між відповідними параметрами компонент, а структурний фактор розплаву біляеквіатомної концентрації можна представити як адитивну суму структурних факторів розплавів галію та олова. На основі цього зроблено важливий висновок про те, що кластерна структура компонент у розплавах Ga-Sn зберігається і є основною причиною зростання ступеня структурної мікронеоднорідності, яка є особливо виражена в біляеквіатомному розплаві.

Однією з важливих особливостей цього розділу, що також заслуговує уваги, є використання наближення Фаулера, яке пов'язує коефіцієнт поверхневого натягу з експериментальною парною кореляційною функцією в простих рідинах для розрахунку цього коефіцієнта у мікронеоднорідних розплавах. Незважаючи на низку обмежень, це співвідношення дає змогу встановлювати кількісний взаємозв'язок між двома важливими фізичними характеристиками. Це є важливо й тому, що досі ще немає теорії для опису поверхневих властивостей багатокомпонентних розплавів.

**П'ятий** розділ є завершальним і містить результати досліджень багатокомпонентних еквіатомних систем InBiGaSn та InPbGaSnCu. Показано, що збільшення кількості компонент, взятих в еквіатомному співвідношенні, не приводить до руйнування кластерної структури цих розплавів. Біжній порядок у п'ятикомпонентному розплаві у структурному відношенні є більший до середньостатистичного атомарного розчину у порівнянні з розплавами подвійної системи Ga-Sn і четвертої еквіатомної InBiGaSn, але елементи

кластерної будови ще залишаються і приводять до зменшення ентропії. Крім того, результати досліджень еквіатомного розплаву InBiGaSn вказують на перетворення самоасоційованих кластерів на основі вісмуту та індію у хімічно впорядковані кластери InBi, що також приводить до зменшення ентропії й, як наслідок, до зниження термодинамічної стабільності атомарного розчину. Результати цього розділу дали змогу автору показати трансформацію кластерної будови при формуванні багатокомпонентного розплаву, що і було головною метою дисертаційної роботи.

У **висновках** відображені найбільш суттєві результати досліджень, зроблено їхнє узагальнення і показано ступінь узгодження нових експериментальних даних, одержаних у дисертаційній роботі, з існуючими представленнями про кластерну будову металевих розплавів.

**Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відзначити наступні:**

- 1) автор вперше отримав кількісні параметри кластерної будови розплавів In, Ga, Bi, Sn з врахуванням особливостей профілю першого максимуму структурного фактора і представлень про структурну мікронеоднорідність рідких металів;
- 2) в роботі показано, що в структурі бінарних розплавів Ga-Sn (8.5 at. % Sn і 43 at. % Sn) особливості кластерної будови компонент зберігаються і приводять до відхилення від структурного стану, характерному статистичному атомному розподілу, що проявляється у формуванні мікрообластей на основі атомів одного сорту;
- 3) показано, що при переході від бінарного розплаву Ga-Sn до багатокомпонентних еквіатомних розплавів InBiGaSn та InPbGaSnCu структура більшого порядку стає більш мікронеоднорідною, що спричинено існуванням, крім атомарного розчину і кластерів на основі чистих компонент, також і хімічно впорядкованих кластерів;
- 4) встановлено, що в багатокомпонентних розплавах InBiGaSn та InPbGaSnCu вплив кластерної структури відображається не лише на структурних даних, а й на значеннях коефіцієнта поверхневого натягу та конфігураційної ентропії, для розрахунку яких в таких розплавах можна використати наближення, що стосуються простих рідин.

### **3. Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій.**

Надійність наукових результатів забезпечена застосуванням сучасної обробки експериментальних даних структури розплавів та їхніх політерм густини й поверхневого натягу, використанням сучасних приладів фізико-хімічного аналізу та електронної мікроскопії. Проведення експериментів в одинакових технологічних умовах привело до хорошої відтворюваності результатів та задовільного узгодження між результатами досліджень структури та фізичних властивостей, а також із відомими літературними даними.

#### **4. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях.**

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 16 працях, з них – 5 статей у реферованих наукових журналах, 1 матеріалах конференції, індексованих у Scopus та 10 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних та міжнародних наукових конференцій. Публікації відтворюють характер досліджень й основний зміст роботи та відображають головні положення, викладені в дисертації.

#### **5. Наукове та практичне значення результатів дисертації.**

Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що вони дають можливість вибирати оптимальні режими технологічних процесів термочасової обробки розплавів перед кристалізацією, що приведе до зменшення ступеня дефектності макроструктури багатокомпонентних сплавів. Результати роботи також можуть бути використані у процесах цілеспрямованої модифікації композитних систем, у тому числі нанокомпозитних. Результати політерм поверхневого натягу та їхнього зв'язку з кластерною будовою розплаву можуть бути використані в теорії поверхневих явищ в багатокомпонентних системах при розробці нових моделей поверхневих властивостей рідкометалічних систем.

#### **6. Зауваження до змісту, тексту роботи.**

По тексту дисертації можна висловити наступні зауваження та побажання.

- 1) У методичному розділі вказано час ізотермічної витримки зразків в робочій камері, за допомогою якої досліджувався коефіцієнт поверхневого натягу розплавів. Але водночас не вказано час їхньої гомогенізації під час приготування.
- 2) В досліденому температурному інтервалі спостерігається асиметрія головного максимуму структурного фактора. Цікавим було б встановлення температури його симетризації, а також виявлення його поведінки і головних структурних параметрів досліджуваних багатокомпонентних систем поблизу точки кипіння.
- 3) З тексту дисертації не до кінця зрозуміло, чому автор в одних випадках апроксимує температурну залежність середнього розміру кластера лінійною функцією, а в інших – експонентою. Варто було б збільшити кількість вимірювань, зменшивши при цьому температурний крок, що б більш однозначно дозволило вказати на характер зміни цього параметра в результаті нагрівання розплаву.
- 4) На мою думку, роботу було б корисно доповнити результатами моделювання температурної залежності структури розплавів оберненим методом Монте-Карло.
- 5) До роботи ще можна поставити незначну кількість зауважень методичного та стилістичного характеру. Проте, вони не є суттевими і не спотворюють загального змісту роботи, тому, вважаю, що у відгуку їхній перелік є недоцільним.

## **7. Відповідність дисертації встановленим вимогам.**

З огляду на актуальність, новизну, важливість одержаних автором наукових результатів, їхню обґрунтованість, вірогідність, а також практичну цінність сформульованих положень та висновків вважаю, що дисертаційна робота Білика Романа Миколайовича «Трансформація кластерної будови рідких металів при формуванні багатокомпонентних розплавів» є самостійним, оригінальним, завершеним науковим дослідженням, в якому вирішено актуальні завдання фізики металів.

З усього вищесказаного можна зробити висновок, що дисертаційне дослідження Білика Р. М. відповідає встановленим вимогам МОН України щодо дисертаційних робіт представлених на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів(п.10-15 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013(зі змінами згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015)), а її автор, Білик Роман Миколайович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів.

Офіційний опонент,  
член-кореспондент НАН України,  
головний науковий співробітник відділу  
м'якої речовини Інституту фізики  
конденсованих систем НАН України,  
доктор фіз.-мат. наук, проф.



М. Ф. Головко

Підпис засвідчує

В. о. вченого секретаря  
Інституту фізики конденсованого стану  
НАН України  
кандидат фіз.-мат. наук



I. С. Бзовська