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 зі спеціальності 01.04.13 – фізика металів

Актуальність теми дисертації

Встановлення особливостей структури рідких металевих розплавів важливий напрямок досліджень не тільки для їх практичного застосування в рідкому стані, наприклад, в якості теплоносіїв, охолоджувальних рідин тощо, але і є важливим для використання в твердому (як в кристалічному, так і аморфному) стані, оскільки досить добре відомо, що структурний стан рідини досить суттєво впливає на структурний стан та властивості матеріалів після їх формування з розплаву. Зважившись на це, на сьогодні накопичено цілу низку результатів по дослідженню структури рідкого стану на основі яких розроблено низку теоретичних та модельних підходів для опису структурних закономірностей внутрішньої будови рідин.

В цьому відношенні найбільш детально вивчена та знайшла теоретична пояснення структура одноатомних металевих розплавів, проте теоретичне обгрунтування структури різних сплавів ще далеке до завершення, що ставить необхідність подальших експериментальних та теоретичних досліджень різних металевих розплавів для побудови єдиної теорії рідких металів. В цьому відношенні певні успіхи досягнуті з використанням припущення про існування кластерів в рідкому стані з різним типом ближнього впорядкування. Проте, такий підхід досить часто обмежується лише якісною інтерпретацією і не розвинуте у плані кількісних оцінок.

Дисертаційна робота Білика Р.М. присвячена вивченню структури металевих розплавів чистих металів Pb, In, Ga, Sn, Bi, бінарної (Ga-Sn) та багатокомпонентних еквіатомних (InBiGaSn, InPbGaSnCu) систем. Вибрані для досліджень чисті метали характеризуються різним ступенем металічності зв'язку, бінарна система (Ga-Sn) важлива для формування різного роду припоїв, а

багатоатомні системи можуть виступати як прототипи та модельні системи для вивчення властивостей високоентропійних сплавів.

Зваживши на сказане, можна вважати, що дослідження, проведені в рамках роботи "Трансформація кластерної будови рідких металів при формуванні багатокомпонентних розплавів", є *новими*, а її мета: вивчення трансформації кластерної структури при переході від одно- до багатокомпонентних розплавів та її ролі у формуванні ближнього порядку, його впливі на густину і поверхневий натяг, а також встановлення взаємозв'язку структури розплавів з їхньою мікронеоднорідною будовою, розглядає *актуальні* питання.

Загальна характеристика роботи

В дисертаційній роботі Білика Р.М. наведена низка експериментальних результатів, що піддані аналізу з точки зору різних модельних уявлень.

В **першому розділі** наведено глибокий та критичний аналіз виконаних наукових досліджень в напрямку теми дисертаційної роботи. Його глибина свідчить про достатню обізнаність дисертанта в цьому напрямку. На основі такого аналізу і були сформульовані напрямки подальших досліджень.

У **другому розділі** здобувачем описано використані в даній роботі методи, прилади й устаткування для вивчення структури, а також для вимірювання температурних залежностей поверхневого натягу та густини металевих розплавів. Для дослідження структури було використано метод рентгенівської дифракції, а визначення коефіцієнту поверхневого натягу проводилось методом лежачої краплі. Для аналізу похибок вимірювання та розрахунку структурних параметрів з експериментальних даних використовувались обчислювальні методи з використанням відповідного програмного забезпечення.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження кластерної будови одноатомних розплавів Pb, In, Ga, Sn і Bi при різних температурах. Вдале поєднання компонент з порівняно низькими температурами розплаву дало можливість на основі порівняльного аналізу встановити особливості мікронеоднорідної (кластерної) будови рідин в широкому температурному інтервалі. На основі отриманих результатів рентгенівської дифракції було отримано кількісні параметри, що характеризують розміри кластерів, зроблено

оцінку їх вмісту та досліджено вплив температури на ці параметри. Зроблено адекватне пояснення виникнення таких кластерів з точки зору відображення типів структури, характерних для таких компонент в кристалічному стані, та різної степені металічності (ковалентності) на структурі рідкого стану. Крім цього, проведено дослідження коефіцієнту поверхневого натягу таких одноатомних розплавів при різних температурах. Отримані результати аналізуються з точки зору квазіколоїдного наближення і є додатковим підтвердженням кластерної будови рідкого стану досліджених одноатомних рідин.

Таким чином результати досліджень структури рідких елементів з різним ступенем металічності (Pb, In, Ga, Sn, Bi) засвідчують існування в них кластерної будови, параметри якої враховують індивідуальні фізичні властивості розплавленого елемента, є чутливими до температурних змін і пов’язані з особливостями міжатомного зв’язку.

У **четвертому розділі** досліджено структуру двох сплавів рідкої бінарної системи Ga-Sn: евтектичної (8,5 ат. % Sn) концентрації та з концентрацією близькою до еквіатомної (43 ат. % Sn). Одержана низка експериментальних даних, в першу чергу даних про структурні фактори, та порівняння їх зі структурними факторами чистих компонент дозволяє констатувати, що структура рідкого стану є мікронеоднорідна, яку, в першу чергу, визначають кластери на основі чистих компонент. Така мікронеоднорідна будова більш адекватно, порівняно з будовою, притаманною ідеальному твердому розчину, пояснює особливості поверхневого натягу та її температурну залежність. Отже, в цьому розділі показано, що структурна мікронеоднорідність бінарного розплаву Ga-Sn відповідних концентрацій зростає порівняно зі складовими компонентами.

П’ятий розділ присвячений результатам дослідження багатокомпонентних еквіатомних систем In-Bi-Ga-Sn й In-Pb-Ga-Sn-Cu. В цьому розділі отримано структурні фактори 4-х та 5-ти компонентних сплавів при різних температурах та зроблено їх порівняння зі структурними факторами більш простих, одноатомних та бінарних, систем. На основі одержаних даних проаналізовано особливості мікронеоднорідної будови рідин та зроблено обгрунтування складу

основних елементів такої структури (матриці, кластерів). Проаналізовано енергетику, зокрема ентропійного внеску, формування структури багатокомпонентних розплавів. Як і в попередніх двох розділах визначено основні параметри структури, густину та поверхневий натяг досліджуваних систем та їх температурні зміни.

Таким чином робота Білика Р.М. є завершеною та комплексною, що містить результати, одержані різними експериментальними методиками, та розрахунково-теоретичними моделями.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень

У дисертаційній роботі Білика Р.М. проведено дослідження структури ряду металічних розплавів з використанням методу рентгенівської дифракції реалізованому на стандартному, не одноразово апробованому обладнані. Аналіз отриманих результатів було проведено з використанням стандартного, загальновідомого підходу до опису загальних закономірностей розсіювання рентгенівських променів рідким або аморфним станом речовини. Отже, достовірність одержаних результатів обумовлена застосуванням добре апробованих методик дослідження рідких металів та методик аналізу результатів таких досліджень з використанням сучасного програмного забезпечення. Коректність результатів підтверджується їх комплексністю, повторюваністю, узгодженням із результатами інших авторів. Моделі структури, отримані кількісні характеристики структурних параметрів, їх температурні залежності фізично обґрунтовані та добре узгоджуються з сучасними уявленнями про внутрішню будову рідкого стану.

Наукова новизна

В розділах 3 – 5 здобувач описує нові результати, які отримані в ході виконання дисертаційної роботи. До найбільш важливих з них можна віднести такі:

1. Здобувач провів систематичні дослідження та одержав дані про структурні характеристики мікронеоднорідної будови розплавів In, Ga, Bi, Sn з врахуванням тонкої структури першого максимуму структурного фактора. Це

лягло в основу обґрунтованого пояснення закономірностей змін структурних параметрів більш складних (подвійних та багатоатомних) систем.

2. Досліджено зміни кластерної структури рідких одноатомних розплавів, розплавів системи Ga-Sn та в еквіатомних розплавах InBiGaSn та InPbGaSnCu, а саме визначено головні структурні параметри та побудовано їхні температурні залежності.

3. Для багатокомпонентних розплавів встановлено взаємозв'язок між структурними даними, розрахованими на їхній основі значеннями конфігураційної ентропії та експериментальними значеннями коефіцієнта поверхневого натягу.

Практичне значення результатів роботи і рекомендації щодо їх використання

Отримані в роботі результати про структурні особливості будови розплавів, коефіцієнт поверхневого натягу та густину досить важливі з точки зору як розширення уявлень про особливості будови рідкого металічного стану, так і перспектив практичного використання досліджуваних систем. Тому вони можуть бути використані у лабораторіях як ряду вищих навчальних закладів МОН України, так і дослідницьких установ НАН України, що займаються рідким та аморфним металічним станом. Крім цього, одержані результати важливі з точки зору перспектив розробки нових багатокомпонентних теплоносіїв в атомних енергетичних установках, матриць нанокомпозитних магнітних рідинних систем, багатокомпонентних безсвинцевих припоїв. Оскільки досліджувані в роботі еквіатомні багатокомпонентні розплави можуть розглядатися як модельні високоентропійні сплави, то одержані результати є важливими для розуміння ролі структури рідкого стану у формуванні структури кристалічних та аморфних багатокомпонентних сплавів, що досить важливо для промислового виробництва багатокомпонентних, а особливо високоентропійних, сплавів.

Апробація роботи

Наукові результати, які лежать в основі дисертації Білика Р.М., пройшли всебічну апробацію на низці наукових конференціях, у тому числі й

міжнародних. Вони повністю відображені в 16-ти працях, у тому числі 6-ти роботах у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах, зокрема 2-х роботах індексованих у Scopus і однієї – у Web of Science, та 10-ти тезах доповідей на наукових конференціях. Автореферат і опубліковані роботи правильно відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Зауваження до роботи

Однак робота, на мою думку, має деякі недоліки.

1. В роботі досить багато представлено температурних залежностей структурних параметрів, як "первинних" – тих, що безпосередньо характеризують експериментальні результати (висота першого максимуму структурного фактору, його положення і т.д.), так і "вторинних", тих, – що визначені за одержаними даними (розмір кластерів, їх вміст і т.д.). Хоча і робота містить окремий параграф, що присвячений аналізу похибок визначення структурних параметрів (п.2.4), але практично жодна із графічних температурних залежностей не містить маркера, що відповідає похибці визначення величини. Останні, можуть бути досить суттєвими для "вторинних" величин, оскільки до "прямих" експериментальних похибок додається похибка математичної обробки та похибка, пов‘язана з наближеністю модельних уявлень.

2. При аналізі особливостей першого максимуму структурного фактору використано апроксимацію двома профілями функції Лоренца. Проте в роботі не оговорено, чому саме ці функції використовуються для апроксимування. Крім цього, не зрозуміло, яким чином з першого структурного фактору було виділено два чисті профілі, оскільки перший максимум структурного фактора рідин є не відокремлений і завжди асиметричний внаслідок накладання, наприклад, другого структурного фактору (див., наприклад, рис.3.7, 3.10 та інші).

3. При визначенні середнього розміру кластерів використано рівняння (3.2): $L=10/\Delta k$. Цілком зрозумілим є обернена залежність від ширини на половині висоти структурного фактору Δk, проте не зрозумілим, принаймні не загальноприйнятим, використання чисельного коефіцієнту "10".

4. Припущення про адитивність внесків у розсіювання рентгенівських променів утворень (кластерів) з різним характером зв‘язку буде виконуватися з

високою точністю. Однак, рівняння (3.1), що описує адитивний принцип розбиття основного максимуму на два профілі Лоренца з урахуванням вмісту кожного типу кластерів є досить грубим. Обумовлено це тим, що інтенсивність розсіювання залежатиме не тільки від концентрації кластерів, але й від типу складових атомів (однаковий внесок лише для атомарних рідин) та щільності пакування. Тому бажано було б провести оцінки концентрації кластерів з урахуванням відмічених вище обставин.

5. Дослідження дифузійних процесів в рідких металевих розплавах, які інтенсивно проводилися в кінці 19-го сторіччя, зокрема на кафедрі фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вказують на те, що суттєву роль у формуванні неоднорідностей рідкого стану відіграють домішкові атоми, в тому числі розчинені з атмосфери кисень та азот (результати узагальнено в "Фізика іонно-електронних рідин: монографія/ Булавін Л.А., Лисов В.І. Рево С.Л., та інш.; Київ: ВПЦ "Київ. ун-т", 2008 – 368 с.). Однак, в роботі дисертанта не оговорено формування саме такого роду неоднорідностей, як за рахунок домішок у вихідних металів, так і за рахунок розчинення різних компонент при дослідженнях. При досить великій концентрації таких домішок саме вони будуть визначати особливості структурних факторів, зокрема можуть відповідати за виникнення побічного максимуму, і сильно впливати на коефіцієнт поверхневого натягу.

6. В п‘ятому розділі досліджено розплави InBiGaSn та InPbGaSnCu. Не зрозумілим є перехід від сплаву з чотирма компонентами до п‘ятикомпонентного при зміні Bi на Pb. Як на мене, більш логічним було б дослідити п‘ятикомпонентний сплав InBiGaSnCu та провести порівняння з базовим чотирьохкомпонентним сплавом.

7. На рис.5.16 на якому зображено мікроструктура поверхні сплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ вказано області існування конкретних фаз (In_2Bi_3, Ga та Sn). Що є підставою пов‘язувати ці області саме з цими фазами, оскільки визначення

елементного складу, або фазового складу з використанням мікродифракції для цих областей не проводилося.

8. У тексті дисертації є незначна кількість граматичних та стилістичних помилок, але дисертанту слід було б звернути увагу на форматуванням тексту. Зокрема, досить часто немає пропуску між словом тексту та номером посилання, або формули, досить часто рисунки вставлені таким чином, що речення не закінчене перед рисунком не заповнює повністю строчку і продовжується після рисунка з нової строчки (зазвичай на новій сторінці).

Загальний висновок

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертація Білик Р.М. є завершеною науково-дослідницькою роботою, у якій отримані нові науково-обґрунтовані результати.

Таким чином, за актуальністю тематики, за новизною отриманих результатів, їх обсягом, достовірністю та обґрунтованістю, науковим і практичним значенням розглянута дисертаційна робота цілком відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор Білик Роман Миколайович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

Офіційний опонент,
проф. кафедри фізики металів
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
докт. фіз.-мат. наук, проф. М.П. Семенько