

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Штаблавого Ігора Івановича

**“Кореляції вільного об’єму та структури близького порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу”,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізики-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – “Фізика металів”.

**Актуальність теми дисертації.** Одним з основних завдань сучасної фізики металів є розробка фізичних основ одержання нових матеріалів з оптимальним співвідношенням фізичних властивостей та високим рівнем експлуатаційних характеристик. Важливу роль при цьому відводиться рідкому стану металічних систем, перш за все по тій причині, що в більшості отримання таких матеріалів пов’язаний з їх плавленням. В багатьох випадках в процесі переходу в твердий стан структура розплаву певним чином успадковується при формуванні структури твердого стану (як кристалічного, так і аморфного). По-друге, на сьогодні розширяються області використання самих рідких металічних систем, як для синтезу різноманітних структур, таких як, наприклад, карбонові нанотрубки, різні інтерметалідні системи, так і в якості середовищ для переносу тепла, електричного струму, масопереносу (теплоносії для атомної та сонячної енергетики, елементи гнучких електронних систем, середовища для синтезу ряду інтерметалідів тощо). І по-третє, розробка адекватних моделей та теорій рідкого стану досить важлива для суміжних наукових областей таких як, наприклад, геофізика, астрофізика. У геофізиці, адекватний опис внутрішніх процесів, що відбуваються всередині рідкого ядра Землі, а в перспективі інших планет, можливо лише при розробці теорії рідкого металічного стану. Для астрофізики, уявлення про рідкий металічний стан важливі не тільки для опису сучасних астрономічних об’єктів, але й для опису процесів формування планет на ранніх етапах.

З урахуванням розглянутого вище, можна вважати, що експериментальні та теоретичні дослідження розплавів є надзвичайно актуальними. Актуальність таких досліджень особливо зростає, зважаючи на сучасний розвиток

експериментальних та обчислювальних можливостей для дослідження різних фізичних явищ.

Метою дисертаційної роботи було встановлення взаємозв'язку між параметрами структури близького порядку та розподілом вільного об'єму в однокомпонентних металевих розплавах та рідких сплавах на їхній основі.

Для досягнення поставленої мети в роботі запропоновано та вдосконалено методику обчислення вільного об'єму та його розподілу за розмірами на різних масштабних рівнях атомної структури. Автором вдало підібрано однокомпонентні розплави та сплави на їхній основі з різним характером міжатомної взаємодії. Зокрема, було досліджено розплави, для яких характерне щільне пакування атомів в кристалічному стані, розплави напівметалів з різним ступенем металічності міжатомних зв'язків, а також подвійні та потрійні сплави, що належать до евтектических систем, сплавів з областю не змішування в рідкому стані, системи з інтерметалічними сполуками в кристалічному стані а також композити з рідкою матрицею.

Дисертація виконувалась в рамках тематичних планів науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Структура роботи.** Структура та зміст роботи відповідає основним вимогам до докторських дисертацій. Зокрема, вона містить вступ, шість розділів, загальні висновки, перелік цитованої літератури із 315 найменувань та один додаток.

У вступі обґрутовано актуальність проблеми, вказано об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовано мету і завдання дослідень, наукову новизну, практичне значення результатів.

**Перший розділ** містить короткий опис кластерної моделі будови рідин та викладено основи теорії вільного об'єму невпорядкованих систем. В цьому розділі також наведено інформацію про зв'язок вільного об'єму з фізичними властивостями розплавів. Наведено інформацію про використані в роботі методи обчислення вільного об'єму.

**У другому розділі** розглянуто структуру та її кореляцію з вільним об'ємом однокомпонентних розплавів алюмінію, міді, цинку та свинцю для яких характерне щільне пакування атомів в кристалічному стані, яке частково зберігається і після плавлення а також деяких напівметалів. Показано, що для цих розплавів збільшення вільного об'єму а також зміна основних структурних параметрів при нагріванні зумовлені збільшенням розмірів міжкластерних областей, а не перебудовою структури в межах кластерів. В цьому розділі також показано суттєву різницю між трансформацією вільного об'єму для щільно упакованих металів та напівметалів зі значним ступенем ковалентності міжатомних зв'язків. Важливим результатом, який було отримано в цьому розділі є добре узгодження між фізичними властивостями розплавів, розрахованими на основі температурних залежностей вільного об'єму, та отриманими експериментальними методами.

**Третій розділ** містить результати експериментальних досліджень та розрахунку вільного об'єму металевих розплавів, які належать до систем евтектичного типу.

В цьому розділі наведено результати дослідження топологічного та композиційного близнього порядку а також вільного об'єму сплавів систем Sn-Bi, Sn-Pb, Ga-In та Sn-Ag-Cu, що належать до простих (Sn-Bi, Sn-Pb), вироджених та близьких до них (Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu та Ga-In) евтектичних систем. Показано, що для цих розплавів структура та вільний об'єм визначаються атомним складом мікрообластей (кластерів), що формують сплави в рідкому стані.

**В четвертому розділі** вивчено структуру та вільний об'єм сплавів для яких характерні позитивні відхилення енергії змішування від закону Рауля. Для досліджень вибрано сплави систем Bi-Zn та Bi-Ga, структуру яких вивчено в широкому концентраційному інтервалі за різних температур. В цьому розділі встановлено, що перетворення структури та вільного об'єму розплавів обумовлені сегрегацією розплавів.

Для розплавів системи Bi-Zn показано, що мінімальні значення вільного об'єму в межах перших координаційних сфер та вільного об'єму, який припадає на атом, притаманні сплавам біля евтектичної концентрації. В результаті аналізу масивів атомних координат, отриманих в результаті реконструкції атомної структури оберненим методом Монте-Карло, встановлено, що основний вплив на зміну вільного об'єму цього сплаву зумовлений атомами цинку, атомний радіус яких є меншим порівняно з атомами вісмуту.

Для сплавів системи Bi-Ga в роботі крім структури, досліджено вільний об'єм в межах близнього порядку а також відповідно до діркової теорії рідин та теорії вільного об'єму, який припадає на атом. В результаті досліджень встановлено, що основні зміни атомного вільного об'єму відбуваються в інтервалі 100 К вище бінодалі. Аналіз розподілу атомного вільного об'єму за розмірами засвідчив наявність широких максимумів, чого не спостерігається для інших сплавів.

**П'ятий розділ** присвячено вивченю кореляції структури та вільного об'єму розплавів для яких характерне утворення інтерметалічних сполук в кристалічному стані. В цьому розділі автором досліджено сплави з різною інтенсивністю міжатомної взаємодії.

Для рідкої сполуки InBi встановлене співіснування мікроугрупувань стехіометричного складу, який близький до сполук InBi та In<sub>2</sub>Bi, що зумовлює немонотонні зміни парціальних координаційних чисел. Показано, що температурна залежність вільного об'єму в межах близнього порядку для цієї сполуки є лінійною, тоді як температурну залежність загального об'єму вписаних в порожнини сфер можна розділити на три частини, що свідчить про тристадійний механізм зміни вільного об'єму.

Дослідження розплавів системи Co-Sn дозволили автору встановити, що сплави в рідкому стані формуються на основі кластерів компонент сплаву та кластерів з хімічним упорядкуванням атомів. Показано, що в межах близнього порядку для концентраційних залежностей вільного об'єму характерна наявність локальних мінімумів положення яких відповідає стехіометричному складу

інтерметалідів. Аналіз розподілу парціального вільного об'єму вказує на тенденцію до його зростання при збільшенні вмісту олова в розплаві. Показано, що в цьому випадку вільний об'єм атомів олова зростає швидше ніж кобальту.

Вивчення розподілу вільного об'єму для до евтектичних розплавів системи Al-Cu вказує на те, що зменшення вільного об'єму в межах перших координаційних сфер зумовлене зменшенням вільного об'єму для атомів міді, що можна пояснити формуванням груп атомів  $Al_nCu_m$  з хімічним близким порядком, що сприяє зростанню щільності атомного упакування.

Цікаві результати було отримано при дослідженні вільного об'єму розплавів системи Al-Ni-Si. В результаті аналізу атомних конфігурацій та розподілу вільного об'єму за розмірами встановлено що для рідкої евтектики  $Al_{0,88}Si_{0,12}$  характерна наявність порожнин великого розміру, співмірного з атомним об'ємом. Додавання нікелю до розплаву Al-Si зумовлює зменшення вільного об'єму за рахунок розміщення атомів нікелю в порожнинах базового розплаву засвідчуєчи таким чином так званий «зшивачий» ефект нікелю на структуру розплавів системи Al-Si.

У шостому розділі, який є завершальним подано результати досліджень впливу тугоплавких мікро- та наночастинок на структуру та вільний об'єм рідкої металевої матриці в рідкофазних композитах. Наведені результати в цьому розділі не мають аналогів в сучасній літературі і є абсолютно новими. Зважаючи на те, що такі композити можуть використовуватися в багатьох галузях сучасної промисловості, немає сумніву щодо актуальності та практичної цінності отриманих результатів.

Автором встановлено, що додавання частинок оксиду нікелю до легкоплавких металів та сплавів веде до збільшення щільності упаковки рідкої матриці що зумовлено ефектом поверхневого ущільнення структури рідин, який має місце на вільній поверхні рідини, або на межі рідина-кристал.

Важливі результати було отримано в результаті досліджень композитів з матрицею на основі евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,27}$  з карбоновими нанотрубками. В роботі запропоновано оптимальний метод отримання таких композитів та зроблено припущення про те, що нанотрубки розміщаються в міжкластерній області

матричного розплаву що впливає як на його атомну будову, збільшуючи щільність упакування та зменшуючи розмір кластера, так і на величину вільного об'єму, який є найменшим порівняно з іншими дослідженями сплавами.

У випадку композитів з рідкою матрицею в яких наповнювач розчиняється в розплаві показано, що ступінь їхньої мікронеоднорідності визначається кінетикою розчинення тугоплавких частинок в розплаві, а вільний об'єм обумовлений особливостями хімічного впорядкування в розплавах.

### **Наукова новизна результатів та висновків**

Новизна наукових результатів отриманих в роботі пов'язана в першу чергу з дослідженнями металевих розплавів не лише з точки зору атомної структури, але й з погляду її взаємозв'язку з вільним об'ємом. Зокрема, вперше:

- здобувач провів комплексні розрахунки вільного об'єму на різних масштабах атомної структури, а саме середнього вільного об'єму в межах розплаву; в межах близького порядку; вільного об'єму що припадає на атом а також вільного об'єму в рамках діркової теорії рідин;
- встановлено кореляцію між атомною структурою дво- та трикомпонентних розплавів та розподілом загального та парціального вільного об'єму в них;
- вивчено та проаналізовано вплив тугоплавких мікро- та наночастинок на структуру та вільний об'єм рідинних композитів

### **Обґрунтованість та достовірність результатів роботи**

Достовірність отриманих результатів визначається сучасними методами експериментальних досліджень, зокрема високотемпературної дифрактометрії рідин, скандувальної електронної мікроскопії та диференціального термічного аналізу. Для всіх цих методів оцінювали похибки вимірювання і шукали шляхи підвищення точності отриманих даних. Методи математичної обробки результатів експериментів були достатньо фізично обґрунтовані і використано добре апробовані методи.

Для моделювання структури розплавів використано добре апробовані методи оберненого Монте-Карло та молекулярної динаміки, а для аналізу атомних конфігурацій було використано статистично-геометричний метод.

Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики металевих розплавів та літературними даними.

### **Практична цінність результатів**

Одержані результати можна рекомендувати до використання при розробці та виробництві нових металевих сплавів з контролюваними фізико-механічними характеристиками. Зокрема, результати розрахунку вільного об'єму важливі для глибшого розуміння процесів в'язкості та дифузії, які є визначальними в процесах отримання сучасних матеріалів. Результати дослідження композитів в рідкому стані дасть змогу встановити термодинамічні та кінетичні умови їх формування, а також покращити їх фізико-хімічні характеристики.

Запропоновані методи, моделі та одержані результати розрахунків а також експериментальні дані можуть бути використані для подальших досліджень процесів структурних перетворень в невпорядкованих системах.

### **Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату.**

1. Слід було б уважно віднести до матеріалу, викладеного в розділі 1, в якому описано кластерні моделі будови рідин та викладено основи теорії вільного об'єму. Зокрема:
  - a) на стор. 39, вільний об'єм у рідині порівняно з вільним об'ємом ван-дер-Ваальса, але останній, який скоріш прив'язаний до відповідного радіусу, не визначено в роботі, як і не наведено значення параметрів, що використані в роботі для різних елементів;
  - б) на стор. 39, рівняння (1.1) передбачає постійне значення вільного об'єму, якщо середній об'єм на атом не змінний, в той же час на стор.40 введено ймовірність розподілу вільного об'єму (рівняння (1.2)), тобто цей об'єм може набувати різних значень;
  - в) на стор.43, при розгляді рівнянь (1.8)-(1.10) має місце не відповідність знаку при експоненті;

- г) в рівнянні (1.15) не визначені величини для  $\rho_0$ , зокрема  $\mu$  та  $d$ ;
- д) не чітким є визначення симплексів Делона на стор.47-48.
2. В роботі для пояснень структури розплавів  $s^2p$ -металів, зокрема Al, розглядаються колективізованими лише  $p$  електрони, в той же час досить добре відомо, що зона провідності, принаймні в Al, утворена перекриттям  $s$ - та  $p$ -зон. Розділення таких зон може мати місце лише для структур малого розміру (кластерів).
3. В роботі отримано розподіл парціальних координаційних чисел для багатьох розплавів. Нажаль, автор не використав вказані характеристики для розрахунку парціальних значень вільного об'єму в межах перших координаційних сфер.
4. Визначення параметрів першої, а особливо другої, координаційних сфер для за результатами дифракції для рідин та аморфних матеріалів пов'язано з великими похибками. Однак для цих параметрів, зокрема при їх графічному представленні, ці похибки не наведено.
5. Нажаль, в роботі параметри, отримані у межах теорії вільного об'єму, не використані для трактування фізичних властивостей досліджених розплавів.

Однак, висловлені зауваження не знижують, високий науковий рівень роботи. Вони є дискусійними і спрямовані швидше на окреслення шляхів подальших досліджень. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики металів.

### **Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам**

Отримані результати дисертаційної роботи достатньо повно викладені в опублікованих працях. Основні положення дисертації відображені в авторефераті і є ідентичними до його змісту.

Подана робота Штаблавого Ігоря Івановича “Кореляції вільного об'єму та структури близького порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу” є завершеним, цілісним, коректним та глибоко аргументованим дослідженням, що за своїм змістом, актуальністю,

новизною отриманих результатів відповідає вимогам, що висуваються до докторських дисертацій згідно з п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженою постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567 (зі змінами, внесеними згідно Постановам КМУ №656 від 19.08.2015р. та №1159 від 30.12.2015 р.), а її автор Штаблавий Ігор Іванович заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів.

Професор кафедри фізики металів  
фізичного факультету Київського  
національного університету  
імені Тараса Шевченка,  
доктор фіз.-мат. наук, професор

М.П. Семенько

