ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Штаблавого Ігора Івановича

«Кореляції вільного об'єму та структури ближнього порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.013 – фізика металів

Дисертаційна робота І.І. Штаблавого присвячена дослідженню та аналізу особливостей структури однокомпонентних металевих розплавів та їх сплавів у рідкому стані. При цьому серед основних методів дослідження є експериментальні методи, які ґрунтуються на використанні методів рентгеноструктурного аналізу речовини як у рідинному, так і в кристалічному станах. Окрім того, з метою аналізу та інтерпретації експериментальних даних, автор застосовує комп'ютерне моделювання, яке представлене методами оберненого Монте-Карло та молекулярної динаміки. Цей аналіз виконаний в термінах теорії вільного об'єму рідини з використанням статистико-геометричних методів дослідження структури невпорядкованих систем. Таким чином автору вдалося дослідити надзвичайно широке коло об'єктів, починаючи від однокомпонентних розплавів та закінчуючи їх різноманітними сплавами і композитними системами на їх основі.

Фізика невпорядкованих систем, які представлені, зокрема, розплавами металів, є однією з найменш вивчених на даний час галузей фізики конденсованого стану речовини. Причиною цього є, насамперед, труднощі, пов'язані з побудовою задовільних теоретичних моделей рідин, які б із достатньою точністю описували результати відповідних експериментальних досліджень. Відомо, що властивості сплавів, зокрема і ті, що визначають їх експлуатаційні характеристики, залежать від їхньої структури. Тому, вивчаючи структуру розплавів, можна інтерпретувати поведінку їх густини, поверхневого натягу, в'язкості, електропровідності та інших структурно чутливих властивостей, і навпаки, ці властивості дають важливу інформацію про структуру. Однією з основних величин, яка використовується для опису структури рідини, є n-частинкові функції розподілу, зокрема парні функції розподілу системи. Ці функції розподілу безпосереднім чином пов'язані зі структурними факторами системи, які вимірюються в роботі за допомогою дифракції рентгенівського випромінювання. Окрім того, структурні властивості системи можуть бути ефективно описані на основі концепції вільного об'єму системи, яка є основою для відповідного теоретичного підходу. Теорія вільного об'єму може бути успішно використана для інтерпретації експериментальних даних для ряду властивостей металів у рідкому стані, зокрема для в'язкості і дифузії, пояснити механізми аморфізації розплавів. Проте, незважаючи на те, що теорія вільного об'єму невпорядкованих систем була розроблена достатньо давно, вона відносно рідко використовувалася для пояснення поведінки фізичних властивостей розплавів і, особливо, такої структурної особливості, як їхня мікронеоднорідність. Очевидно, що причиною цього був недостатній рівень розвитку методів інтерпретації результатів досліджень і відсутність детального аналізу не лише основних характеристик ближнього порядку, а також й інших параметрів, які б повніше і глибше дали змогу описати структурний стан розплаву. Зважаючи на сказане вище та враховуючи брак експериментальних даних і обмеженість існуючих теоретичних наближень, які стосуються означеного автором об'єкта та предмета досліджень, можна стверджувати про безперечну актуальність даної дисертаційної роботи. Вибір об'єктів дослідження, цілі і завдання, запропоновані у дисертаційній роботі І.І. Штаблавого, є добре обґрунтованими,

актуальними науково і практично значимими. В дисертації І.І. Штаблавого вирішено важливу задачу фізики металів загалом, і фізики невпорядкованих систем зокрема, яка полягає у вивченні взаємозв'язку вільного об'єму зі структурою ближнього порядку однокомпонентних та багатокомпонентних розплавів із різним типом діаграм стану. Для цього автором запропоновано розглядати вільний об'єм у розплавах на різних рівнях масштабування: від атомного до макроскопічного рівнів та вдосконалено методи аналізу розподілу вільного об'єму в межах розплавів з різним ступенем мікронеоднорідності структури.

Дослідження проведено на кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка в межах держбюджетних та госпдоговірних тем та відповідно до пріоритетного напряму розвитку науки і техніки «нові речовини і матеріали».

Загальна структура роботи є добре продумана. Відповідно до чинних вимог до докторських дисертацій, робота містить анотації українською та англійською мовами, вступ, шість розділів, загальні висновки, перелік використаних джерел та один додаток, в якому наведено праці, опубліковані за темою дисертації.

У **Вступі** подана інформація про роботу, зокрема про предмет і об'єкт дослідження, відмічена новизна, актуальність отриманих результатів, особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячений огляду літератури, де автор зупиняється, в основному, на моделях, які застосовуються для опису структури металічних рідин в рамках концепції теорії вільного об'єму. В цьому розділі висвітлено основи теорії вільного об'єму невпорядкованих систем та проілюстровано зв'язок вільного об'єму з фізичними властивостями розплавів. Завершується розділ інформацією, яка стосується методики обчислення вільного об'єму рідин із врахуванням різних підходів, які використовують для його аналізу.

У **другому розділі** наведено результати дослідження структури та вільного об'єму однокомпонентних металевих розплавів із різним ступенем металічності міжатомних зв'язків, і, як наслідок, різною щільністю упакування атомів у кристалічному та рідкому станах. В цьому розділі встановлено, що для розплавів із щільним упакуванням атомів у рідкому стані трансформація структури та вільного об'єму при нагріванні зумовлена в основному процесами, які відбуваються в міжкластерних областях, де ступінь атомного впорядкування є меншим порівняно з кластерами. Показано, що для рідких напівметалів величина вільного об'єму залежить від наявності залишкових ковалентних зв'язків, що, наприклад, у бісмуті зумовлює збільшення вільного об'єму за рахунок формування великої кількості порожнин, менших за розмір атома.

Третій розділ присвячений дослідженням структури та вільного об'єму евтектичних систем, які описуються простими діаграмами стану та діаграмами стану зі сполуками. Цей розділ умовно можна розділити на дві частини, в першій з яких досліджено сплави з концентрованими евтектиками (Sn-Bi та Sn-Pb), а в другій – евтектичні системи, в яких евтектика є збагаченою однією з компонент розплаву (Ga-In, Sn-Cu, Sn-Ag та Sn-Ag-Cu). Найдетальніше в цьому розділі досліджено систему Sn-Bi, вивчення структури та вільного об'єму якої відбувалося в широкому концентраційному інтервалі, а сама евтектика досліджена в діапазоні температур, який майже втричі перевищує температуру плавлення. Для цієї системи показано, що зміни вільного об'єму в межах першої координаційної сфери зумовлені, в основному, змінами кількості атомів у першій координаційній сфері та трансформацією кластерної будови розплавів. У випадку вироджених евтектик та евтектичної системи Ga-In показано, що структура та вільний об'єм розплавів більшою мірою залежить від атомної конфігурації кластерів, в центрі яких міститься атом компоненти, вміст якої в розплаві є меншим.

У **четвертому розділі** наведено результати вивчення структури та вільного об'єму розплавів із переважаючою взаємодією атомів одного типу та позитивними відхиленнями енергії змішування від ідеальності. Для дослідження було обрано сплави систем Bi-Zn та Ga-Bi. Розплави системи Bi-Zn досліджено в області евтектичної концентрації, що зумовлено використанням таких сплавів як складових безсвинцевих припоїв. Показано, що при вмісті цинку в розплаві більше 12 атомних відсотків в результаті сегрегації атомів відбувається формування атомних ланцюжків на його основі, які розміщені в матриці рідкого бісмуту. Подібну сегрегацію виявлено і для розплавів системи Ga-Bi. Цікаві результати отримано при дослідженні структури та вільного об'єму розплаву $Ga_{0.7}Bi_{0.3}$ при різних температурах. Реконструкція структури цього сплаву оберненим методом Монте-Карло засвідчила значний ступінь сегрегації при температурах близьких до куполу розчинності компонент, а аналіз залежності основних структурних параметрів та вільного об'єму від температури вказує на те, що гомогенізація цього розплаву відбувається в інтервалі 100К вище бінодалі.

Важливі результати отримано в **п'ятому розділі**, в якому описано трансформацію структури та вільного об'єму розплавів, для яких у кристалічному стані характерна наявність інтерметалічних сполук. Показано, що наявність хімічного ближнього порядку вносить важливий вклад під час формування структури і перш за все вільного об'єму таких розплавів. Особливою мірою це виражено для розплавів системи Co-Sn, де на концентраційних залежностях вільного об'єму в межах ближнього порядку спостерігається наявність локальних мінімумів, положення яких відповідає складу інтерметалічних сполук, які наявні в цій системі. З практичної точки зору важливі результати отримані в результаті дослідження розплавів на основі алюмінію (Al-Cu та Al-Ni-Si). Зокрема, показано визначальну роль нікелю в процесі зменшення вільного об'єму в розплавах Al-Ni-Si, що може пояснити схильність розплавів даної системи до аморфізації.

Шостий розділ є завершальним у цій роботі і в ньому представлено найновіші результати, пов'язані з вивченням впливів мікро- та наночастинок на структуру металевих розплавів, які є матрицею в рідинних композитах. За результатами досліджень, проведеними в цьому розділі, було виявлено ущільнення атомної структури на межі кристалічна частинка-розплав, що у випадку оксидних частинок та карбонових нанотрубок зумовлено наявністю межі розділу між частинками та рідиною, а у випадку частинок міді та нікелю - процесом їхнього поступового розчинення в розплаві.

Висновки підсумовують викладені в дисертації оригінальні результати.

Наукові результати, наведені роботі, були отримані з використанням сучасних експериментальних методик та добре апробованих схем реконструкції та моделювання атомної структури. Результати експериментальних досліджень опрацьовані відповідно до загальноприйнятих методів, що свідчить про їх високу достовірність. Інтерпретацію експериментальних даних та результатів комп'ютерного моделювання здійснено відповідно до сучасних уявлень про структуру невпорядкованих систем та її залежності від зовнішніх чинників. Запропоновані автором методи розрахунку вільного об'єму та отримані результати узгоджуються з сучасною теорією вільного об'єму невпорядкованих систем.

Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, які відображають її новизну, слід відмітити наступні:

(і) вперше проведено систематичні дослідження, які висвітлюють взаємозв'язок між структурою невпорядкованих систем із різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу та вільним об'ємом у таких розплавах;

(іі) запропоновано механізм експериментально спостережуваного збільшення вільного об'єму в металевих розплавах у залежності від температури;

(iii) досліджено трансформацію вільного об'єму в системах із домінуючою взаємодією між атомами однакового сорту залежно від концентрації компонент та температури;

(iv) досліджено структуру та вільний об'єм рідинних композитів та пояснено причини відхилення структури рідкої матриці композитів від топологічної та хімічної однорідності.

Основні результати дисертаційної роботи та сформульовані в ній висновки висвітлені у 24 фахових статтях України та інших країн (20 з них входять до наукометричної бази даних Scopus), 29 матеріалах конференцій та тезах доповідей конференцій. З-поміж надрукованих праць одна стаття опублікована у виданні першого квартиля, п'ять статей у виданнях другого та 11 статей у виданнях третього квартилів. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

Одержані в роботі результати можуть бути використані для вдосконалення методик отримання сучасних матеріалів, в яких ключову роль відіграють явища дифузії та в'язкості, іонної електропровідності та деякі інші. Вони також будуть корисними для вибору режимів отримання аморфних металевих сплавів, в тому числі й об'ємних.

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, є питання, а також наступні зауваження, на які хотілось би отримати відповіді:

(i) не зовсім зрозуміло, чому в дисертаційній роботі не використано більш сучасні методи статистичної теорії рідин, зокрема теорію інтегральних рівнянь чи термодинамічну теорію збурень, які дозволили б отримати не тільки якісний, але й кількісний теоретичний опис властивостей системи. Наприклад, за допомогою моделі твердих сфер, описаної на основі наближення Перкуса-Євіка, можна практично точно відтворити структурні фактори більшості «простих» металів (Li, Na, K, Rb …). Системи, для яких характерною є наявність структурних мікронеоднорідностей, на мою думку, можуть бути описані на основі сучасної теорії асоційованих рідин;

(ii) очевидно, що за високих температур може спостерігатися перколяція вільного об'єму в результаті об'єднання малих порожнин, проте в дисертації таких досліджень не наведено;

(iii) в дисертації не обговорюється питання про узгодженість результатів обчислення вільного об'єму згідно діркової моделі рідини та на основі аналізу поліедрів Вороного;

(iv) деякі з досліджуваних автором розплавів виявляють схильність до значного переохолодження. В основному це стосується рідкого галію та розплавів із цим елементом. Цікаво було би дослідити, якою є поведінка вільного об'єму в переохолодженому стані;

(v) у тексті дисертації трапляються окремі помилки і неточності, як, наприклад: не приведені означення певних величин, які фігурують у формулах (v_c, стор.40, R_a, стор. 45,46); на стор. 87 зроблене некоректне посилання на роботу [51], на стор. 100 не зовсім зрозумілим є перше речення пункту 2 (очевидно пропущено слово «зберігається»); на стор. 105 вказано, що на Рис. 3.2а приведені парні кореляційні, яких там нема; на Рис. 3.4 приведено значення не для всіх зображених кривих; не пояснено значення абревіатури ДТА на стор. 240.

Наведені вище зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер дисертаційної роботи, не зменшують у цілому її високої оцінки. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики металів. Вирішені в дисертації наукові задачі, обсяг достовірного експериментального матеріалу, рівень інтерпретації результатів, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам до докторських дисертацій. Матеріали роботи досить повно відображені в провідних фахових наукових виданнях, обговорювались на конференціях високого рангу та відомі спеціалістам. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації і наукових праць автора. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Штаблавого Ігора Івановича «Кореляції вільного об'єму та структури ближнього порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

Офіційний опонент
провідний науковий співробітник
відділу теорії м'якої речовини
Інституту фізики конденсованих систем НАН України
доктор фіз.-мат. наук,
професор Ю.В. Калюжний

Підпис професора Ю.В. Калюжного засвідчую:

Заступник директора з наукової роботи
Інституту фізики конденсованих систем НАН України
кандидат фіз.-мат. наук О.Л. Іванків

2 квітня 20021 року