

ВІДЗИВ 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”,  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів

Дисертаційна робота **Штаблавого Ігора Івановича** на тему “**Кореляції вільного об’єму та структури близького порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу**”, присвячена вирішенню актуальної проблеми фізики металів – встановленню взаємозв’язку між параметрами структури близького порядку та розподілом вільного об’єму в однокомпонентних металевих розплавах та рідких сплавах на їх основі.

**Актуальність дисертації** визначається також її зв’язком з рядом тем, серед яких слід відмітити проекти Міністерства освіти і науки України, серед яких «Фізико-хімічні основи отримання, структура та властивості магнітних ливарних сплавів на основі алюмінію» (№ Ф54/141-2013 та Ф54/22-2014; 2013-2014), «Структура, топологія і механізми формування парофазних тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te» (0113U000880C, 2013–2014 pp.); «Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (0115U003252, 2015–2016 pp.), «Механізми формування електронних властивостей у металевих, напівпровідникових та полімерних матрицях, модифікованих наночастинками» (0116U001538, 2016–2018 pp.) «Взаємозв’язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів» (0115U003252, 2017–2019 pp.), «Нові сплави з аморфними та нанокристалічними фазами для припоїв з широким температурним інтервалом використання» (0119U002204, 2019–2021 pp.) та ін.

**Мета дисертації** – встановлення взаємозв’язку між параметрами структури близького порядку та розподілом вільного об’єму в однокомпонентних металевих

розплавах та рідких сплавах на їхній основі, – досягнута в результаті застосування сучасних підходів до вивчення структури металевих розплавів методом дифракції Х-променів для дослідження рідин, моделювання та реконструкції їх атомної структури (оберненим методом Монте–Карло), встановлення фазового складу мікро- та нанокомпозитів у кристалічному стані (з допомогою дифрактометрів STOE STADI та ДРОН-3), ідентифікації їх морфології (методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопів SELMI та Hitachi-S-4100).

### **Загальна оцінка роботи та аналіз найбільш важливих результатів роботи.**

Дисертація Штаблавого І.І. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих і комплексних досліджень, викладені в 6 розділах на 328 сторінках тексту (в т.ч. 228 рисунків та 12 таблиць).

**Перший розділ** дисертації «Основи терії вільного об'єму та структура металевих розплавів» – це представлення основ кластерної моделі будови рідин, а також теорії вільного об'єму та діркової теорії металевих розплавів. Автор показує, що в рамках теорії вільного об'єму рідин можна отримати адекватний опис цілого ряду макроскопічних фізичних властивостей металевих розплавів, а саме коефіцієнтів в'язкості та дифузії, які добре узгоджуються з відомими експериментальними результатами.

В цьому розділі автором деталізовано генезис існуючих поглядів і підходів до самого поняття «вільний об'єм» в конденсованій фазі. Відзначено, що для розрахунку температурних і концентраційних залежностей вільного об'єму використовуються макроскопічні значення густини, основні структурні параметри та масиви координат атомів, отриманих за результатами реконструкції структури оберненим методом Монте–Карло та моделювання методом молекулярної динаміки. В більшості випадків розглядається ван-дер-Ваальсовий вільний об'єм, а також надлишковий вільний об'єм, що виникає внаслідок плавлення. Відносний вільний об'єм обчислюють на основі температурної залежності густини, а відносний вільний об'єм в межах близького порядку – на основі функції радіального розподілу атомів. Для обчислення парціального вільного об'єму та його розподілу за розмірами використовується методика розбиття атомного простору на багатогранники Вороного. Хоча за допомогою багатогранників Вороного обчислення вільного об'єму проводиться однозначно, то обчислення

об'єму порожнин між атомами з використанням методу вписаних сфер здійснюється з деякою похибкою (за рахунок ефекту перекриття вписаних сфер).

**В другому розділі дисертації «Структура та вільний об'єм рідких металів з різним типом структури в кристалічному стані» вивчаються кореляції структури та вільного об'єму деяких *рідких металів та напівметалів з різним ступенем атомного впорядкування в рідкому стані*.**

В результаті аналізу структури однокомпонентних розплавів (таких як Al, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Bi), дисертантом встановлено, що розмір порожнин, а також вільний об'єм, який припадає на один атом, залежать від ступеня металічності міжатомних зв'язків. Зокрема, у випадку розплавів, для яких характерне щільне упакування атомів, зміна основних структурних параметрів є зумовленою, головним чином, збільшенням розмірів міжкластерної області, в межах якої зосереджена основна частка вільного об'єму.

Суттєвіші зміни структури та вільного об'єму спостережено для напівметалів (таких як Ga, In, Sn, Pb, Bi), для яких характерне нещільне упакування атомів. Аналіз температурних залежностей відносного вільного об'єму напівметалів, дає змогу стверджувати, що зростання вільного об'єму в них відбувається не за рахунок збільшення радіуса порожнин, а внаслідок появи нових порожнин з розмірами, співмірними з розміром атома.

В цілому, разом з результатами вивчення кореляцій вільного об'єму в інших металевих розплавах, це дозволило автору встановити тристадійний механізм збільшення вільного об'єму в розплавах у процесі нагрівання. На першій стадії поблизу температури плавлення вільний об'єм виникає у вигляді вакансій, співмірних з розміром атомів; на другій – збільшення вільного об'єму зумовлено об'єднанням вакансій за рахунок дроблення кластерів; третя стадія збільшення вільного об'єму під час нагрівання пов'язана з руйнуванням кластерної будови розплавів та гомогенізацією розплаву.

**У третьому розділі «Кореляція вільного об'єму та структури евтектичних систем»** описано результати дослідження особливостей мікронеоднорідної будови та розподілу вільного об'єму в **евтектичних системах**. У роботі досліджено прості евтектики, в яких евтектична точка не набагато віддалена від еквіатомного складу (Sn-Bi та Sn-Pb), евтектичну систему Ga-In з евтектикою 85,8ат% Ga, а також деякі вироджені евтектики.

Автором доведено, що ступінь мікронеоднорідності структури розплавів евтектичного типу значною мірою залежить від типу евтектики відповідно до фазової діаграми. Показано, що структура простих евтектичних сплавів є менш щільною порівняно зі структурою компонентів сплавів. Вільний об'єм, що виникає в цих евтектиках і який необхідний для рухливості кластерів у разі зміни термодинамічних умов, мало залежить від температури, оскільки ці кластери упаковані менш щільно порівняно з більш впорядкованими рідинами. Зазначена особливість атомної структури евтектичних розплавів створює умови для плавного переходу від топологічної та хімічної мікронеоднорідності до атомарного розчину. Для евтектичних систем, які є виродженими, або близькими до них, ступінь мікронеоднорідності визначається наявністю кластерів, які формуються навколо атомів компоненти з меншим вмістом.

**Четвертий розділ** дисертації «Вплив вільного об'єму на атом-атомні кореляції в розплавах з областю незмішування в рідкому стані» містить результати вивчення особливостей кластерної будови та зміни вільного об'єму **металевих розплавів з тенденцією до макророзшарування в рідкому стані** (розплавів Bi-Zn та Ga-Bi). Для обидвох цих сплавів характерні позитивні відхилення енергії змішування від закону Рауля у всьому концентраційному інтервалі, що свідчить про їхню сегрегацію.

Встановлено, що атомна сегрегація в біляевтектичних розплавах системи Bi-Zn вносить основний вклад в температурні та концентраційні залежності основних структурних параметрів. Зміна таких параметрів відповідно до моделі твердих сфер засвідчує збільшення щільності атомного упакування. Це може свідчити про те, що атоми цинку розчиняються в матриці бісмуту, змінюючи топологію атомного впорядкування (для біляевтектичних розплавів характерна висока щільність атомного упакування, яка зменшується при відхиленні від концентрації евтектики, причому, вказана тенденція зберігається і за вищих температур).

В цілому, въому розділі дисертантом показано, що трансформація атомної структури розплавів з тенденцією до незмішування в рідкому стані (Bi-Zn та Ga-Bi) веде до зміни незайнятого атомами об'єму. Аналіз отриманих результатів для розплавів Bi-Zn, вказує на суттєву відмінність між вільним об'ємом, розрахованим у межах першої координаційної сфери та усередненим вільним об'ємом, який припадає на один атом, що свідчить про значний ступінь гетерогенності

досліджуваних розплавів. Методом реконструкції структури розплаву  $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$  за різних температур також встановлено високий ступінь сегрегації розплаву, що головно зумовлено різницею між атомними радіусами галію та бісмуту, а дроблення великих порожнин у процесі зміни масштабу неоднорідності у разі зростання температури відбувається в інтервалі 100 К вище бінодалі.

**П'ятий розділ** дисертації «Вільний об'єм та структура систем з хімічним впорядкуванням у рідкому стані» присвячений встановленню кореляції вільного об'єму в **роплавах з мікронеоднорідною будовою та хімічним близьким порядком** (розплавах з інтерметалічними сполуками в кристалічному стані).

Дисертантом показано, що зростання ступеня хімічного впорядкування в системах з інтерметалічними сполуками, зумовлює суттєву трансформацію не лише атомної структури, а й вільного об'єму. Дослідження концентраційних та температурних залежностей вільного об'єму в межах близького порядку розплавів InBi, Co-Sn, Al-Cu Al-Ni-Si свідчить про те, що не лише в межах першої координаційної сфери, а й в межах другої – вільний об'єм є меншим за його середні значення у розплаві, причому величина відхилення цього параметра від середнього значення зростає в ряді InBi → Co-Sn → Al-Cu → Al-Ni-Si.

**У шостому розділі** дисертації «Трансформація структури металевих розплавів в композитних системах» вивчено трансформацію структури та вільного об'єму **металевих розплавів у композитних системах з різним ступенем взаємодії рідкої матриці та наповнювача.**

Автором встановлено, що ступінь відхилення структури композитів з рідинною матрицею від топологічної та хімічної однорідності головно визначається ступенем змочуваності кристалічних частинок матричним розплавом та можливістю дифузійного розчинення кристалічної фази у розплаві. Незважаючи на те, що уведення нано- та мікрочастинок Ni до рідкого Ga сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні спостерігається зменшення вільного об'єму при збільшенні вмісту Ni, а нагрівання композиту веде до збільшення вільного об'єму лише в межах першої координаційної сфери.

Аналіз температурної залежності основних структурних параметрів композитів  $Ga_{80}Sn_{20}-NiO$  засвідчив, що збільшення ступеня мікронеоднорідності, яке зумовлене додаванням оксидних частинок, відображається більшою мірою зростанням вільного об'єму в межах першої координаційної сфери, що відображає

короткодіючий характер впливу зовнішніх чинників на структуру рідкої матриці. Інший висновок цього розділу засвідчує, що вплив карбонових нанотрубок на структуру рідкої евтектики Al-Ni полягає в ущільненні атомної структури на межі розплав-нанотрубка за рахунок низького змочування розплавом нанотрубок та збільшення сил взаємодії поверхневих атомів з атомами об'єму розплаву. Таке ущільнення атомної структури зумовлює зменшення вільного об'єму в розплавах при збільшенні вмісту нанотрубок.

Шостий розділ дисертації містить надзвичайно важливий вираз **практичного значення роботи**, що полягає в можливості розроблення та вдосконалення технологій отримання нанокомпозитних матеріалів з розплаву. Інші практичні аспекти дисертаційної роботи стосуються можливостей вдосконалення технологій отримання різних металевих розплавів, їх температурно-часової обробки з метою отримання матеріалів з наперед визначеними фізико-хімічними властивостями.

### **Зауваження до роботи.**

1. Відносно незалежної методології діагностики розподілу вільного об'єму в однокомпонентних металевих розплавах та рідких сплавах на їх основі.

Методологічно, дисертаційна робота спрямована на пошук адекватних кореляцій вільного об'єму та структури близького порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу (вільний об'єм – з однієї сторони, та атомний порядок – з іншої сторони). По суті справи, обидві сторони даної кореляції визначаються з одного експериментального методу – методу дифракції Х-променів, – причому кількісні вирази (параметризація) цих співвідношень передбачають цілий ряд обмежень на побудову реконструйованої структури як вільного об'єму, так і атомного розташування. В цьому плані доцільно було використати інші альтернативні (nezалежні) методи підтвердження даної кореляції, особливо для розподілу вільного об'єму за величинами, наприклад, метод малокутового розсіювання Х-променів чи, особливо, метод позитронно-електронної анігіляційної спектроскопії (в моді часів життя анігіляційних позитронів, коли часові компоненти однозначно співвідносяться з величинами вільного об'єму в контексті низької електронної густини).

Це зауваження адресоване дисертанту, в більшій мірі, як побажання на продовження цього напрямку досліджень.

## 2. Відносно сепарації різних вкладів у вільний об'єм в металевих розплавах.

Концептуально, кореляції вільного об'єму в конденсованій матерії описуються в рамках двох крайніх підходів. Перший підхід, в якому вільний об'єм розглядається як розподілений рівномірно на складові елементи системи (наприклад, коли реальний фізичний простір реконструюється набором поліедрів Вороного), і другий підхід, коли вільний об'єм розглядається достатньо незалежним у формі «дірок», що формують ту чи іншу систему (визначником властивостей в такому випадку стає розподіл дірок за розмірами, як наприклад в підході Сандитова Д.С.). Для металевих систем, особливо одноатомних, де працює модель твердих сфер і немає виділених міжатомних кореляцій, обидва підходи практично рівнозначні. Але в переході до багатокомпонентних систем, особливо тих, в яких зростає роль напрямлених міжатомних кореляцій (з певним вкладом ковалентності), важливим є сепарувати різні вклади у величину об'єму – характеристичний об'єм, що включає власний об'єм атомів (обчислений з Ван-дер-Ваальських радіусів) і атомно-недосяжний надлишковий об'єм (за рахунок перекриття координаційних сфер або формування так званих вільних від зв'язку тілесних кутів). Такий аналіз доцільний би був у випадку композиційних систем, в яких атомні та атомно-дефіцитні підсистеми «гостя» і «господаря» певним чином взаємодіють, наприклад у композитних системах з різним ступенем взаємодії рідкої матриці та наповнювача (як аналізується в розділі 6 дисертаційної роботи).

Наскільки можливий такий розгляд для металічних розплавів, і чи можливий взагалі за умови застосування лише методу дифракції Х-променів?

3. Дисертаційна робота Штаблавого І.І. написана добре, в зрозумілому та доступному стилі без зловживання вузькоспеціалізованими термінами, загальна кількість яких відносно невелика. Як недолік (дрібні огріхи), звертаю увагу на подання деяких фізичних величин на рисунках в англомовній редакції (наприклад, Рис. 2.38, 2.39, 3.23, 3.35, 4.14, 4.15, 4.16), невідповідне представлення одиниці довжини Å (ангстрем) як A (тобто ампер) в Таблиці 3.3.

Ці недоліки не зменшують наукову і практичну цінність наукових досліджень, виконаних дисертантом. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 53 наукових працях, серед яких 20 статей у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних, 4 роботи у фахових виданнях України, 29 публікацій у матеріалах наукових конференцій.

Дисертаційна робота Штаблавого І.І. логічно структурована, мета роботи чітко сформульована, дисертація добре написана і оформлена згідно вимог. Автореферат належною мірою відображає зміст дисертації, в ньому викладено основні ідеї і висновки, показано внесок автора в розробку проблеми, ступінь новизни та значимість результатів проведених досліджень.

Враховуючи актуальність теми, її наукову і практичну цінність, достатню повноту викладення результатів у наукових публікаціях, вважаю, що дисертаційна робота **Штаблавого Ігора Івановича** на тему “**Кореляції вільного об’єму та структури близнього порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу**”, є завершеною науковою працею, що повністю відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів ...”, затвердженого постановою КМ України від 24.07.2013 року № 567, а її автор, **Штаблавий Ігор Іванович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів.

**Офіційний опонент,**  
завідувач сектору оптичного скла і кераміки  
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха,  
доктор фізико-математичних наук, професор

О.Й. Шпотюк

Підпис Шпотюка О.Й. ЗАСВІДЧУЮ:  
Вчений секретар  
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха  
01.04.2021

М.Є. Костирко

