

# **ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

**на дисертаційну роботу**

**Білогородського Юрія Сергійовича**

**«Вплив розмірно-індукованих ефектів на формування фаз у**

**пересичених металевих системах»,**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Ю. С. Білогородського присвячена дослідженню формування фаз у пересичених металевих системах.

**Актуальність теми.** Вивчення розмірно-індукованих ефектів є фундаментальною основою створення новітніх наноматеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями. Розуміння механізмів фазоутворення в умовах просторового обмеження дозволяє цілеспрямовано керувати структурою сплавів для аерокосмічної, електронної та енергетичної галузей. У нанорозмірних системах співвідношення площі поверхні до об'єму різко зростає. Це призводить до зниження температури плавлення, розширення областей розчинності та суттєвого зміщення фазових рівноваг, що неможливо в об'ємних (масивних) зразках. Зменшення розміру зерна безпосередньо впливає на процеси зародження і росту нових фаз. Пересичені металеві системи є термодинамічно нестабільними. Розмірно-індуковані фактори задають нові кінетичні сценарії розпаду таких систем, визначаючи розмір, форму та просторовий розподіл виділень нової фази.

З цієї точки зору, тема дисертації Ю. С. Білогородського «Вплив розмірно-індукованих ефектів на формування фаз у пересичених металевих системах», у якій здійснюється теоретичний опис розмірного впливу на термодинаміку і кінетику утворення фаз у пересичених металевих системах, удосконалення моделей формування і стабілізації фаз з урахуванням скінченності наномасштабних об'єктів, отримання узагальнюючих закономірностей виявлених розмірно-індукованих ефектів, є безумовно актуальною. Актуальність проведених досліджень також підтверджується тим, що наукові результати, наведені в дисертації, отримані в рамках 4 держбюджетних НДР і кількох міжнародних грантів.

**Наукова новизна** дисертаційної роботи полягає наступному:

1. Вперше за допомогою термодинамічного підходу Гіббса, що враховує нестачу хімічного компоненту і просторову обмеженість системи, та даних CALPHAD виконано кількісні розрахунки кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки Cu-Ni для різних розмірів і морфологій трансформації; побудовано наномасштабні діаграми розчинності хімічних елементів наночастинок Cu-Ni.

2. Вперше встановлено і обґрунтовано в рамках теорії хімічної кінетики утворення і анігіляції дефектів на прикладі Ni і Fe, що в опромінюваному іонами чистому нанокристалічному ГЦК-металі існують три варіанти залежності концентрації радіаційно-індукованих вакансій від дисперсності;

3. Вперше проведено розрахунки діаграм стану і форми кривих фазових рівноваг, температур контактного плавлення і розчинностей хімічних елементів, ширини двофазної зони на діаграмах стану в суцільних наноплівках Bi-Sn і Bi-Pb на основі припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів;



4. Вперше використано термодинамічний підхід Т. Д. Шена для пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази Si при опроміненні за допомогою врахування розв'язків кінетичних рівнянь для накопичення радіаційно-індукованих дефектів у різних фазах, що дало змогу застосувати оновлений підхід не тільки для аморфізації, але і для поліморфного перетворення в наночастинках Fe за різних параметрів опромінення в інтервалі температур 400-530K;

5. Вперше здійснено розвиток моделі поліморфного перетворення нанопорошку Fe при температурному циклуванні у рамках підходу кінетичного рівняння «master equation».

#### **Практична значення роботи** полягає в тому, що

1. Розроблене програмне забезпечення для суцільних наноплівочок систем Bi-Sn і Bi-Pb може бути використано при прогнозуванні меж розчинності компонентів, температур контактного плавлення та інших властивостей відповідних металевих систем для фіксованої товщини плівки.

2. Ефект вакансійного накопичення в аустенітній структурі заліза через іонну імплантацію з урахуванням впливу розміру матеріалу і анігіляції точкових дефектів, можна використовувати для синтезу нанозернистих матеріалів оболонки на основі перехідних металів з ОЦК і ГЦК решітками для високотемпературних структурних деталей ядерних реакторів.

3. Розрахунки петлі розмірно-індукованого температурного гістерезису в нанопорошках Fe і чисельні залежності його характеристик від степені дисперсності і режиму термоцикування можуть бути використані для удосконалення технологій, які потребують стабільних режимів циклічних процесів з фазовими перетвореннями.

#### **Зв'язок дисертаційних досліджень з науковими програмами.**

Дисертація виконувалась у рамках:

- науково-технічного співробітництва між Україною та Німеччиною (BMBF проект UKR 08/020 і український договір МОН України № М/235-2009 від 15.05.2009, спільного україно-німецького проекту DAAD A/08/017);

- меморандуму про взаємопорозуміння та організацію наукового співробітництва між Інститутом фізики матеріалів університету м. Мюнстер та Навчально-науковим центром «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України від 03 липня 2019 року;

- проекту Ф.28.7/049 Державного фонду фундаментальних досліджень України;

- проекту Уряду України для стипендіатів Кабінету Міністрів України постанова № 3 президії Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки від 25 жовтня 2011 року);

- наукового стажування в Інституті фізики матеріалів університету м. Мюнстер з відповідним Сертифікатом про підвищення кваліфікації в 2016 році в університеті Мюнстера (DAAD Scientist 57210259, Німецька служба академічних обмінів).

Дисертаційна робота була складовою частиною наукових досліджень, які проводились у Черкаському національному університеті імені Б. Хмельницького МОН України, Навчально-науковому центрі «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України та Інституті прикладної фізики НАН України і виконана у відповідності з НДР та проектами:



- «Вплив фізичних чинників на еволюцію комплексів точкових дефектів у наноструктурованих матеріалах, що є перспективними для потреб ядерної та сонячної енергетики» (РК 0111U010284 );
- «Розробка нових високодисперсних композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та фізико-хімічними властивостями (РК 0122U001445);
- «Вплив полів різної природи на фізико-хімічні властивості нанокомпозиційних, напівпровідникових та плівкових матеріалів» (РК 0117U004351);
- «Розробка нових композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та унікальними механічними і фізико-хімічними властивостями на основі сумішей металевих та керамічних матриць із високодисперсними частинками» (РК 0121U107625).

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації були обговорені на 23 міжнародних і всеукраїнських конференціях, серед яких: Міжнародна конференція «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (ТТК)» (Мюнстер, Німеччина – 2009); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (м. Київ, 2010); Міжнародна конференція «Фізика й технології тонких плівок і наноструктур» (м. ІваноФранківськ, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021), Всеукраїнська науковопрактична конференція з міжнародною участю «Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики» (м. Суми, 2022 – 2025), Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України, (м. Київ, 2022 – 2025); Міжнародна конференція «Перспективи впровадження інновацій у атомну енергетику» (м. Київ, 2022), Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків, 2025); Міжнародна Самсоновська конференція «Матеріалознавство вогнетривких сполук (MSRC)» (м. Київ, 2022, 2024); Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали (NANO)» (Україна, 2021 – 2024).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 15 наукових працях, із них - 13 статей в журналах, що індексується наукометричною базою Scopus. Також автор, Ю. С. Білогородський має 21 наукову працю апробаційного характеру (матеріали і тези доповідей конференцій).

#### **Загальна характеристика дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота написана українською мовою.

**Мета роботи** - теоретичний опис розмірного впливу на термодинаміку і кінетику утворення фаз у пересичених металевих системах, удосконалення моделей формування і стабілізації фаз з урахуванням скінченності наномасштабних об'єктів, отримання узагальнюючих закономірностей виявлених розмірно-індукованих ефектів. Сформульована мета відповідає поставленим та виконаним у дисертаційній роботі завданням.

**Зміст роботи.** Дисертаційна робота Ю. С. Білогородського є *завершеною науковою працею*, яка складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел та сьомі додатків. Загальний обсяг роботи становить 171 сторінок машинописного тексту, які включають 72 формули, 59 рисунків, 2 таблиці. Список використаних джерел складається із 156 найменувань.



У *вступі* наведено обґрунтування теми досліджень та доводиться актуальність дисертаційної роботи, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У *першому розділі* проведено критичний огляд наукових джерел, визначено найважливіші поняття, які використовуються в роботі; висвітлено проблемні питання щодо експериментальних даних, теоретичних основ, моделювання утворення фаз і фазової стабільності наномасштабних металевих систем в умовах постійної та змінної температур, радіаційного опромінення; відзначено, що для правильного опису і розуміння досліджуваних в роботі процесів існує потреба у використанні різних підходів, серед яких: класична термодинаміка Гіббса, теорія хімічної кінетики, молекулярна динаміка та метод Монте-Карло.

У *другому розділі* розглянуто морфологію фазових перетворень наносистеми Cu-Ni. Доведено, що припущення про достатність речовини (хімічного компоненту) для утворення зародку у випадку наномасштабних тіл не виконується. Тому у дисертації для опису фазового переходу враховано закон збереження речовини і перерозподілу атомів у фазах наночастинки. Встановлено, що домінуючим механізмом фазової зміни твердий стан – рідкий стан в ізольованій наночастинці Cu-Ni є поверхнево-індуковане плавлення через сочевицеподібну конфігурацію, а для кристалізації початкової рідкої наночастинки домінуючим механізмом є ріст рідкого зародку з ядра до поверхні. Розраховано петлі плавлення та кристалізації на фазовій діаграмі T-X для радіусів частинки 80, 40 та 25 нм і показано різницю між петлями кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні та кривими розчинності для Cu-Ni. Показано, що результати розрахунків для точок початку і кінця процесу добре узгоджуються з експериментальними даними на фазовій діаграмі Cu-Ni діаметром 25 нм, а для великих частинок контур кристалізації наближається до стандартної форми.

*Третій розділ* присвячений молекулярно-статичному дослідженню наноплівки ГЦК металів з метою визначення можливих кореляцій між розміром металевої наносистеми, міжатомними відстанями та ефективними енергіями взаємодії найближчих атомів в об'ємі півки з метою обґрунтування залежності густини потенціалу Гіббса в об'ємі системи від товщини півки. Показано, що підхід, що використовує припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів дає можливість удосконалити теоретичний опис енергетичних станів і визначати температуру контактного плавлення і розчинності хімічних елементів, ширину двофазної зони на діаграмах стану. Отримані в дисертації результати для півки Bi-Sn товщиною 9 нм дають граничну розчинність олова у вісмуті на порядок вищою (рівною 2.4%) в порівнянні з граничною розчинністю олова у вісмуті у масивному матеріалі, що дорівнює 0.2%, при зменшенні температури контактного плавлення з 410 К до T=395 К.

У *четвертому розділі* на прикладі нанокристалічних Ni і Fe досліджено вплив опромінення на формування і стабілізацію металевих фаз, еволюцію і накопичення радіаційних дефектів у типових ГЦК-металів. Здійснено аналіз нестационарних рівнянь хімічної кінетики для утворення радіаційних точкових дефектів у металах з урахуванням рекомбінації і анігіляції дефектів. Дано фундаментальне обґрунтування і математична аргументація спадної залежності концентрації радіаційних вакансій у нанозернах металів  $C_v \sim d^{-1}$  для низьких температур, низьких доз і достатньо великих частинок. На основі схеми Т. Д. Шена запропоновано термодинамічний підхід до дослідження впливу дисперсії порошку, поверхневої енергії фаз і насичення вакансіями металу на радіаційну стабільність і фазові зміни сферичних наночастинок Fe, зокрема на фазову стабілізацію  $\gamma$ -Fe (ГЦК) і  $\alpha$ -Fe (ОЦК) під дією опромінення, які відбуваються при низьких температурах.



У **п'ятому розділі** розглянуто термодинаміку зародкоутворення при структурному перетворенні порошків заліза для різних механізмів росту нової фази. Встановлено, що для наночастинки Fe з'являється можливість існування метастабільної фази замість стабільної, коли зміна вільної енергії Гіббса позитивна, у зв'язку з наявністю енергетичного бар'єру зародкоутворення. Враховано вплив форми порошків, механізму зародкоутворення фаз і розподілу порошків за розмірами на ширину петлі гістерезису об'ємної частки нової фази і величину температурного пересичення. Показано, що Ширина петлі гістерезису для напівсферичних частинок є вужчою ніж для сферичного випадку майже в три рази, проте є співрозмірною ширині петлі у випадку сферичних частинок з гетерогенним зародкоутворенням. Також виявлена низька розмірна залежність критичного переохолодження, а саме зі зростанням порошків розмірний ріст температури компенсується більшим зниженням температури за час охолодження.

**Достовірність наукових результатів та висновків** дисертаційної роботи підтверджується їх публікацією в рецензованих журналах, що індексуються наукометричною БД Scopus та узгодженням з роботами інших науковців. Наукові результати отримані із застосуванням відомих методів теоретичного і числового аналізу. Частина результатів має експериментальне підтвердження. Отримані аналітичні вирази не суперечать іншим дослідженням.

**Особистий внесок здобувача** полягає в самостійному виконанні поставлених наукових завдань, систематизації фахової літератури за тематикою дослідження, перевірці основних положень запропонованих моделей, виконанні аналітичних та чисельних розрахунків, обробці експериментальних даних, аналізі отриманих модельних результатів і підготовці матеріалів до публікації.

На захист виносяться результати, отримані автором самостійно і опубліковані у наукових фахових виданнях. Внесок автора у роботи, виконані у співавторстві, наведено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

#### **Дискусійні питання та зауваження.**

Позитивно оцінюючи в цілому досягнуті в дисертації Ю. С. Білогородського «Вплив розмірно-індукованих ефектів на формування фаз у пересичених металевих системах» теоретичні та практичні результати дослідження, вважаю за необхідне висловити певні недоліки та побажання:

1) У вступі недостатня увага приділяється обґрунтуванню вибору саме металевих наносистем Cu-Ni, Bi-Sn, Bi-Pb, Fe, Ni як об'єктів застосування теоретичних результатів дисертації щодо термодинаміки і кінетики утворення фаз у пересичених металевих наносистемах.

2) У першому розділі дисертації, в літературному огляді літературних джерел не вистачає, на мою думку, посилання на результати німецьких вчених щодо термодинаміки кінцевих систем, викладених, зокрема у [Ulbricht, H., Schmelzer, J., Mahnke, R., Schweitzer, F. (1988). Introduction. In: Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions. Teubner-Texte zur Physik, vol 17. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden. [https://doi.org/10.1007/978-3-322-96427-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-322-96427-4_1)] та у інших численних публікаціях.

3) У другому розділі дисертації не обґрунтується незалежність концентрації наночастинки Cu-Ni від розміру, яка береться до уваги деякими іншими дослідниками.

4) У третій главі дисертації використовується ефективний парний потенціал Саттона-Чена для молекулярно-статичного дослідження наноплівки ГЦК металів з метою



аналізу фізичних властивостей, що залежать від товщини. При цьому не пояснюється саме його вибір, а не сучасних потенціалів, які базуються на моделі зануреного атома (Embedded Atom Model).

5) У четвертому розділі дисертації, де досліджується вплив опромінення на формування і стабілізацію металевих фаз, не вказано, яким чином інтегруються система рівнянь (4.1-4.2), яка є жорсткою системою диференціальних рівнянь стосовно часу. Крім того, не береться до уваги формування кластерів вакансій та кластерів міжвузлових атомів. Кластери вакансій дійсно не були знайдені в дослідках із малокутового розсіювання нейтронів. Але формування дислокаційних петель має місце згідно з результатами досліджень методом електронної мікроскопії. Саме тому систему рівнянь (4.1-4.2) доцільно доповнити рівняннями щодо концентрацій кластерів міжвузлових атомів, які будуть додатковими стоками точкових дефектів. Також, необхідно включити в зазначені рівняння члени, що беруть до уваги існування в матеріалі дислокацій, які є суттєвими стоками для вакансій та міжвузлових атомів.

6) У п'ятому розділі дисертації зроблено висновок про те, що наявність розкиду за розміром в порошок якісно не впливає на поведінку гістерезису в порівнянні з випадком монодисперсного розподілу з тим самим середнім розміром. Для цього твердження необхідно було провести розрахунки для різних розкидів розміру, але в дисертації зроблено такі розрахунки лише для дисперсії розкиду 0,04.

Разом з тим, перераховані вище зауваження не є критичними і не ставлять під сумнів основні результати роботи, їх наукову і практичну значимість.

#### **Загальний висновок.**

Дисертаційна робота Ю. С. Білогородського «Вплив розмірно-індукованих ефектів на формування фаз у пересичених металевих системах» повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. (із змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р. № 943 від 20.11.2019 р., № 607 від 15.07.2020 р.), а її автор, **Білогородський Юрій Сергійович**, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.

#### **Офіційний опонент**

доктор фізико-математичних наук,  
професор кафедри прикладної математики  
та інформатики Державного закладу  
«Південноукраїнського національного  
університету імені К.Д. Ушинського»

Олександр ГОХМАН

