

## ВІДГУК

офіційного опонента, Прилуцького Юрія Івановича, на дисертацію **Закарян Дори Арамаісівни** «Першопринципні методи розрахунку фізичних характеристик тугоплавких бінарних евтектичних композитів», поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 -- фізика твердого тіла

### Актуальність теми дисертації

Подана на захист дисертаційна робота Закарян Д.А. присвячена вирішенню важливої науково-практичної проблеми - розробці першопринципних математичних моделей, в межах яких досліджуються умови утворення евтектики, термодинамічні потенціали та фізико-механічні характеристики двокомпонентних тугоплавких композитів.

Результати дисертаційної роботи були одержані автором при виконанні держбюджетних тем з науково-фундаментальних досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича та міжнародних грантів, зокрема:

- "Моделювання властивостей та поведінки крихких матеріалів (наноматеріалів) при інтенсивних статичних і динамічних (ударних) навантаженнях", (2006 -2008pp);
- "Розробка моделей і проведення спрямованого обчислювального експерименту щодо оптимізації експлуатаційних властивостей конструкційних композиційних матеріалів з керамічними матрицями, при температурних впливах і хімічно агресивних середовищах", (2009-2011pp);
- "Розробка моделей та проведення спрямованого обчислювального експерименту з дослідження деформації та руйнування композитних легковагих матеріалів з керамічними, металокерамічними та металічними матрицями (наприклад, системи типу  $V_4C-CaB_6-Si$ ,  $LaB_6-MeB_2$ ,  $V_4C-AlN-TiSi_2$ , та ін.)", (2012- 2014pp);
- "Моделювання та обчислювальний експеримент в дослідженні фізико-механічних властивостей, властивостей інтерфейсу та структуроутворення в гетерофазних композитах, включаючи евтектики", (2015-2017pp).
- Грант за проектом Р-273 та Р-510, "Комп'ютерне моделювання базових фізико-хімічних процесів для направлено-закристалізованих керамічних композитів системи  $LaB_6-MeB_2$  (Me- Ti, Zr, Hf) на макро, мезо і мікро рівнях структури" (2007-2009 р.р.; 2012 -2014pp ).

Науковий інтерес до борид-боридних керамічних композитів є незаперечний, про що свідчить зростаюча кількість численних робіт з цієї тематики дослідження. Евтектичні керамічні композити та нанокompозити, отримані шляхом спрямованої кристалізації, завдяки вираженій анізотропії,

володіють низкою унікальних властивостей, які часто відрізняються від властивостей своїх компонент і можуть служити основою для створення нових матеріалів різного призначення. Підхід до вирішення однієї з основних задач фізики твердого тіла - створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями, - на сучасному етапі все частіше реалізується за допомогою проведення обчислювального експерименту. Відзначимо, що вирішення задачі такого масштабу лише за допомогою реального експерименту інколи недоцільне завдяки витратам дорогих вихідних матеріалів і часу. Що стосується раніше відомих використовуваних методів для проведення обчислювального експерименту, то для них потрібно врахувати певний набір експериментальних даних з дослідження композитів. Без них ці теоретичні методи не будуть ефективними.

З вищезазначеного випливає актуальність теми дисертації - фактично у дисертаційній роботі запропоновано методологію проведення обчислювального експерименту без залучення експериментальної частини, оскільки усі розрахунки фізичних параметрів проводяться за допомогою першопринципних методів.

Роботи, що базуються на першопринципних підходах, є важливими в галузі як фундаментальних, так і прикладних досліджень, складність яких значно зростає. У контексті цього, композити на основі боридних і карбідних матеріалів, які останнім часом викликають значний практичний інтерес, є «терра інкогніто» для першопринципних розрахунків і тому наведені у дисертації результати є актуальними і стимулюють подальші дослідження у цьому напрямку.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна**

Обґрунтованість результатів дослідження, отриманих у дисертаційній роботі Закарян Д.А., забезпечена використанням сучасних методів обчислювальної фізики, а саме першопринципного методу апіорного псевдопотенціалу, апробованого на розв'язанні широкого спектру задач для різних класів матеріалів. Розроблені математичні моделі, вдале їх поєднання та побудовані на їх основі комп'ютерні програми дозволили автору отримати розрахункові залежності, які добре узгоджуються з існуючими фізичними уявленнями.

Розроблені автором методи та моделі адекватно описують фізичні процеси, про що свідчить добра узгодженість розрахункових і експериментальних даних, а за відсутності останніх - зберігаються загальні закономірності, характерні для фізичних параметрів або процесів загалом.

З узгодження теоретично розрахованих і експериментально отриманих значень фізичних параметрів слід вважати науково обґрунтованими і

достовірними результати, отримані як для досліджуваних матеріалів, так і прогнозуючого характеру для інших систем.

До результатів, що мають наукову новизну, безумовно можна віднести модельні методи, розроблені автором, за допомогою яких успішно були вирішені поставлені завдання:

- розраховано енергію взаємодії між компонентами композиту. Тут введено поняття «віртуальної комірки» по лінії стикування двох компонент, що дало можливість побудувати термодинамічний потенціал композитів з перших принципів;

- отримано аналітичне співвідношення, що описує вплив масштабного чинника на теоретичну міцність матеріалів (боридних, карбідних та металевих систем);

- розроблено метод квазігармонійного наближення, який враховує температурне розширення як окремих компонент композиту, так і границь їх стикування. З використанням цього методу розраховано фізичні характеристики як компонент, так і композитів загалом при високих температурах. Ці розробки є важливими, тому що подібні розрахунки наразі відсутні у публікаціях;

- детально проаналізовано міжфазні взаємодії при розрахунках фізичних характеристик багатокомпонентних композитів. Аналітично отримано «модифіковане правило сумішей», де враховані не лише характеристики чистих компонент, але й міжфазна взаємодія.

Також варто відзначити, що у роботі досліджено вплив міжфазної взаємодії на концентрацію і температуру в точці евтектики, теоретичну міцність і модулі пружності. Показано, що без урахування цієї взаємодії неадекватно збільшується розрахункове значення температури плавлення евтектики і концентрації зміцнюючого компонента. Врахування впливу міжфазної взаємодії при дослідженні залежності фізичних параметрів композиту від концентрації його компонентів призводить до зміни загальноприйнятого закону адитивності «властивість-склад», що добре узгоджується з реальним експериментом.

Усі математичні моделі, в яких допускаються ті, чи інші наближення, науково обґрунтовані.

### **Значення результатів роботи для науки і практики**

Цінність виконаної автором роботи для фундаментальної науки і практики полягає у тому, що вперше сформульовано та науково обґрунтовано концепцію першопринципних досліджень умови утворення евтектики та розрахунків фізико-механічних характеристик бінарних евтектичних систем.

Отримані автором результати дозволяють суттєво звузити область експериментального пошуку складу евтектики у досліджуваних системах та спрогнозувати рівень експлуатаційних характеристик нових композитів.

Розроблені методи і моделі є універсальними для застосування у фізиці твердого тіла. Аналітично отримане модифіковане правило сумішей уможливує врахування міжкомпонентної взаємодії у композитах при розрахунку їх фізичних характеристик.

### **Повнота опублікованих результатів дисертації та оцінка змісту роботи**

За матеріалами дисертації опубліковано 45 робіт, з них 24 статей у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах.

Дисертаційна робота викладена на 280 сторінках, містить 47 рисунків і 37 таблиць. Робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків і списку використаної літератури зі 183 найменувань.

**У вступі** автор обґрунтовує актуальність досліджуваної проблеми, формулює основні завдання та методи її вирішення. Тут представлено наукову новизну, практичну цінність отриманих результатів, а також особистий внесок автора.

**У розділі 1** наведено огляд літературних джерел, присвячених вивченню евтектик, їх структурі та властивостям. Обґрунтовано необхідність розвитку та проведення першопринципних розрахунків фізичних характеристик композитів, сформульовані основні завдання дослідження.

**У другому розділі** обґрунтовано використання методу псевдопотенціалів для вирішення поставлених завдань, надано інформацію про основні наближення, використані у цьому методі, отримано рівняння для псевдопотенціалу, побудовано матричні елементи псевдопотенціалу для кристалічної структури, виходячи з псевдопотенціалів окремих атомів. Також описана методика побудови апріорних псевдопотенціалів та побудовано потенціали для молекул на основі псевдопотенціалів їх окремих елементів. Створена програма для розрахунку енергії міжмолекулярної взаємодії; визначено параметри ґратки елементарних комірок, які добре узгоджуються з експериментальними даними (максимальне значення похибки складає  $\sim 7\%$ ), що є першим кроком перевірки адекватності розробленої моделі.

**У третьому розділі** обґрунтовані підходи для розв'язування поставлених задач, а саме: знаходження (1) енергії взаємодії компонентів системи і (2) теплової частини енергії, а також (3) перевірки критерію утворення евтектики.

Для розрахунку енергії взаємодії різнотипних елементів досліджуваної системи автор вводить поняття «віртуальної комірки» по лінії стикування двох компонент.

Для забезпечення значення мінімальної енергії, що припадає на границю стикування, автор з різних конфігурацій розподілу атомів двох компонент вибирає ті кристалографічні напрямки стикування, при яких спотворення є мінімальним, тобто утворюється квазікогерентна границя.

Для деяких систем стикування компонент здійснюється за допомогою загальних атомів або загальних кристалічних вузлів. На прикладі системи  $B_4C - SiC$  автор демонструє, що для утворення квазікогерентної границі змінюється стехіометричний склад карбіду бору.

З функціональної залежності термодинамічного потенціалу композиту від температури і концентрації його складових частин отримано алгебраїчну систему двох рівнянь з двома невідомими, розв'язок якої представляє значення характерних параметрів евтектики.

**Розділ 4** присвячений розрахунку концентрації і температури евтектики для різних систем. Для порівняння тут наведені також експериментальні дані. Як для простих евтектичних систем, так і складних (боридних, карбідних), має місце добра узгодженість експериментальних і теоретичних даних - максимальна відмінність не перевищує 8,5%, що для першопринципних розрахунків є унікальним випадком.

Треба зауважити, що автор на основі розрахункових даних отримала аналітичні формули для обчислення температури і концентрації у точці евтектики для двокомпонентних систем (борид - борид, борид - карбід, карбід - карбід, метал - метал і метал - карбід) залежно від різниці температур плавлення компонент. Одержані формули підтверджують емпіричні співвідношення, які були отримані раніше для систем карбід-метал, що і доводить достовірність розроблених методів і проведених на їх основі розрахунків.

У **розділі 5** розроблено нові методи і моделі, що дозволяють автору оцінити значення фізичних характеристик компонентів і композитів загалом. Автору вдалося одержати аналітичні співвідношення, які описують залежності евтектичної температури і концентрації від розміру досліджуваного зразка. Достовірність цих співвідношень підтверджено порівнянням з експериментом для простих евтектичних систем.

У **розділі 6** розглянуто температурну залежність фізичних характеристик компонентів і композиту загалом (коефіцієнт термічного розширення, енергія поверхні контакту двох компонент). Зазначу, що автор у своїх розрахунках використовує метод псевдопотенціалу, де енергія квантової системи представлена у гармонійному наближенні. Для опису властивостей систем за високих температур саме лише гармонійне наближення є недостатнім. Закарян Д.А. конструює модель, яка враховує негармонійність при температурному розширенні матеріалів і при цьому використовує метод псевдопотенціалу у гармонійному наближенні.

**Розділ 7** присвячено розрахунку температурної залежності міцності і модуля пружності композитів. Автору вдається одержати нове співвідношення для розрахунку фізичних характеристик композитів на основі характеристик окремих їх компонентів. На відміну від класичного правила «правила сумішей» у модифікованому законі враховані міжфазні взаємодії, які отримані аналітично. Цей закон, який автор називає

«модифікованим правилом сумішей», має визначальне значення для теоретичних розрахунків. Нове правило більш реалістично описує стан композиту. Із застосуванням такого підходу отримано істотно більш точні фізичні характеристики композитів евтектичного складу.

### **Зауваження до дисертаційної роботи**

- 1) Не зовсім зрозуміло, якими фізичними міркуваннями керувався автор при виборі моделі «віртуального кристалу» для розрахунку енергетики бінарних систем.
- 2) Потребує пояснення знаходження об'єму віртуальної комірки до визначення концентрації компонентів системи.
- 3) З проведених розрахунків не зрозуміла поява вільного вуглецю у досліджуваній системі  $B_4C - SiC$  внаслідок зміни стехіометричного складу карбіду бору, якщо при цьому кінцевий продукт складається з компонентів  $B_4C$  і  $SiC$ .
- 4) У пункті 5.9 досліджується залежність міцності від розміру і форми нанокристалів. Нажаль, у дисертації чомусь відсутня інформація про модулі пружності.
- 5) На Рис. 5.9 наведені залежність міцності алмазу від параметра ґратки. Крива «напруга – деформація» має пік при стисненні, який, на думку автора, пов'язаний з фазовим переходом. Не зовсім зрозуміло, з яких фізичних міркувань це випливає.

Однак, зазначені зауваження не знижують значимість і загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Д.А. Закарян.

### **Загальні висновки щодо дисертаційної роботи**

Узагальнення результатів наведено у розділі «Висновки». Тут надано 11 основних положень, які добре аргументовані і підкріплені фактичним матеріалом попередніх розділів дисертаційної роботи. Отримані універсальні закономірності, які мають як наукове, так і практичне значення.

До позитивних моментів дисертаційної роботи також слід віднести розгляд різних класів матеріалів. Одержані результати можуть бути використані при розробці нових композиційних матеріалів.

Важливо, що розроблені математичні моделі і програми для проведення обчислювального експерименту можна застосовувати і для розгляду інших композитів (не евтектичного складу).

Дисертаційна робота Д.А. Закарян «Першопринципні методи розрахунку фізичних характеристик тугоплавких бінарних евтектичних композитів» є завершеною науково-дослідною роботою, містить нові фундаментальні результати, які у достатній мірі апробовані і можуть бути впроваджені у навчальний процес.

Дисертаційна робота представляє розробку аналітичних методів, надзвичайно важливих для апріорної оцінки повного набору характеристик (склад, температура плавлення, фізико-механічні характеристики з урахуванням температурної залежності і розмірного фактора) композитів, які можуть бути використані як фізико-хімічна основа для розробки нових керамік.

Зміст дисертаційної роботи достатньо повно відображено у фахових наукових виданнях. Одержані результати апробовані на вітчизняних і міжнародних конференціях відповідного профілю. Автореферат повністю відображає зміст самої дисертації.

Вважаю, що за актуальністю, високою ступеню наукової новизни, вагомості одержаних результатів та висновків представлена дисертаційна робота повністю відповідає усім вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19 серпня 2015р., №1159 від 30 грудня 2015р. та №567 від 27 липня 2016р.), які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Закарян Дора Арамаїсівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «фізика твердого тіла».

Доктор фізико-математичних наук, професор,  
професор кафедри біофізики і медичної інформатики  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка



**Ю.І. Прилуцький**

