

ВІДГУК

офіційного опонента **Яновського Володимира Володимировича** на дисертацію **Закарян Дори Арамаісівни** «Першопринципні методи розрахунку фізичних характеристик тугоплавких бінарних евтектичних композитів», що подана на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Побудова термодинамічних потенціалів сплавів без залучення експериментальних даних є важливим елементом як фундаментальних, так і прикладних досліджень, які тісно пов'язані зі створенням нових матеріалів з наперед заданими функціональними властивостями. З цієї точки зору композити на основі боридних і металокерамічних матеріалів мають виключно важливе значення. Останнім часом саме вони викликають значний практичний інтерес в галузі атомної, авіаційної та космічної техніки. Однак, внаслідок складної структурної будови вони недостатньо вивчені як теоретично, так і експериментально. Тому виникає проблема подальшого їхнього дослідження.

Дисертаційна робота, що рецензується, пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт в рамках держбюджетних науково-дослідницьких тем Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, та низки міжнародних грантів

Актуальність теми: Створення жароміцних композиційних матеріалів, в яких реалізовані кращі фізико-механічні характеристики, ніж характеристики їх компонентів, є пріоритетним і актуальним напрямком в зв'язку із зростаючою потребою роботи матеріалів в екстремальних умовах експлуатації. Тому теоретичне дослідження фізичних характеристик тугоплавких композитів при високих температурах є одним із важливих завдань сучасної фізики твердого тіла.

Методи обчислення, які базуються на перших принципах характеристик композитів є сучасним дійовими методами досліджень фізики твердого тіла. Тому, їх застосування у вивченні фізичних властивостей тугоплавких матеріалів з урахуванням особливостей їх структури є актуальним і цілком виправданим. Незважаючи на важливість і актуальність, ці питання досі не отримали різнобічного визначення, як теоретичного, так і достатнього експериментального.

Мета роботи - Розробка нових підходів теоретичного дослідження фізичних характеристик кристалів складної структури, ґрунтуючись на першопринципних методах.

Важливими складовими підходу є оцінка впливу зовнішніх поверхонь кристалів на внутрішні стани електрон - іонної системи, та дослідження ролі міжкомпонентної взаємодії на склад і температуру евтектики, на фізичні характеристики композитів, температурну і розмірну залежності фізичних характеристик евтектичних бінарних композитів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна:

Робота базується на застосуванні методу псевдопотенціалу в рамках якого і були побудовані нові методи і моделі. Треба підкреслити, що побудовані автором дисертації методи і моделі не залежать від вигляду псевдопотенціала, тобто є універсальними. Зауважу, що у розрахунках Закарян Д.А. використовує метод апріорного псевдопотенціалу, який розроблений автором у кандидатській дисертації.

Сформульовані в роботі положення і висновки не суперечать фундаментальним основам фізики твердого тіла.

Достовірність отриманих в дисертації теоретичних результатів, положень, висновків і рекомендацій підтверджено тим, що Закарян Д.А. розглянула різні системи та показала, що першопринципний підхід достатньо адекватно описує фізичну картину процесів. Також про достовірність свідчить узгодження теоретичних результатів із результатами експериментів.

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи приємно дивує своєю багатогранністю, але у відгуку виділимо, як найголовніші, наступні:

Вперше розроблено:

- методологію для теоретичного дослідження властивостей бінарних евтектичних композитів в залежності від температури, тиску і розмірного фактора;
- метод для побудови термодинамічного потенціалу для бінарної системи з перших принципів (отримані універсальні формули, за допомогою яких на основі тільки різниці температур плавлення компонент визначається склад і температура евтектики для систем на основі боридів, карбідів, металів з різними їх поєднаннями);
- метод для обчислення залежності від температури фізичних характеристик композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії.

У дисертації також отримано оцінки впливу міжкомпонентної взаємодії на фізичні характеристики композитів (склад і температура плавлення в точці евтектики, модуль пружності, гранична міцність).

Також слід важливо відзначити, що створено оригінальний програмний комплекс, який дозволяє користувачу визначати евтектичні концентрації і температури квазібінарних композитів, які ним досліджуються.

Значення результатів роботи для науки і практики:

Наукові результати, одержані в дисертаційній роботі Д.А. Закарян, є вагомими: по-перше розроблено методологію для теоретичного дослідження властивостей бінарних евтектичних композитів в залежності від температури, тиску і розмірного фактора – що є піонерською роботою в галузі теоретичного вивчення боридних композитів; по-друге - запропоновані методи та моделі можуть бути поширені і на інші класи матеріалів. Передбачені значення теоретичної міцності, модуля Юнга як для складових компонентів, так і для композиту загалом, сприятимуть розробці ефективної технології одержання необхідних композитів з наперед заданими функціональними властивостями.

Визначення зв'язку розмірного фактора з параметрами евтектики (концентрація і температура плавлення) для боридних двокомпонентних композитів та температурної залежності модуля пружності і міцності на розтягнення кристалів і композитів є важливими для оцінки можливості використання цих матеріалів в екстремальних умовах. Додатково треба підкреслити, що саме ці характеристики важко одержати експериментально.

Розкриття механізму утворення евтектики в системі SiC - B₄C та виявлення стрибкоподібної зміни лінійного коефіцієнту термічного розширення (ЛКТР) в LaB₆ (та композитів з цією складовою) при високих температурах є орієнтиром для розробки технологій їх виробництва. На основі отриманих результатів можливо уточнення сфери застосування та корегування деяких співвідношень, які знайдені за допомогою експерименту.

Особистий внесок здобувача. Автору належить розробка нових підходів у відповідній області досліджень:

1. Представлення термодинамічного потенціалу двокомпонентної системи у вигляді енергії взаємодії між «представницькими елементами» компонент.
2. Оцінки міцності тугоплавких кристалів і нанокристалів при одновісних деформаціях за допомогою: а) енергії взаємодії атомних площин; б) повної енергії електрон-іонної системи представницьких елементів.
3. Метод обліку впливу зовнішньої поверхні на фізичні характеристики нанокристалів, композитів з малими розмірами.

4. Методи для обліку:

- ангармонійних ефектів (теплове розширення) в гармонійному наближенні;
- міжкомпонентних взаємодій: а) при обчисленні температурної залежності фізичних характеристик композитів; б) при вивченні структуроутворення і механізму плавлення евтектики.

5. Введення поняття «модифікованого правила сумішей».

Апробація результатів дисертації: Результати дисертації були представлені на міжнародних конференціях і симпозіумах.

За матеріалами дисертації опубліковано 45 робіт, з них 24 статей в фахових вітчизняних та зарубіжних журналах, а також 10 найважливіших тез конференцій.

Робота складається із вступу, 7 розділів, висновків і списку використаної літератури з 183 найменувань. Робота представлена на 280 сторінках, містить 47 рисунків і 37 таблиць.

У вступі дана коротка характеристика дисертаційної роботи. Представлено сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність обраної тематики досліджень, показано прямий зв'язок дисертаційної роботи з науковими тематичними планами інституту, відзначена наукова новизна результатів, отриманих автором, вказана апробація роботи.

У першому розділі аналізуються роботи в області теоретичних і експериментальних досліджень, що стосуються дослідження структури і властивостей керамічних матеріалів, наночастинок, боридних і керамічних евтектичних систем. Відзначено, що відомості про фізико-механічні властивості боридів і евтектичних композитів на їх основі обмежені, в основному цьому присвячені роботи С. Орданяна. Пошуки і початкові спроби розуміння природи евтектики порушені в дослідженнях М.Залкіна. Для тугоплавких композитів відсутні дані щодо таких важливих характеристик, як модулі пружності.

У розділі 2 розглядається метод псевдопотенціалів, який є одним із способів вирішення рівняння Шредінгера. У розрахунках використано метод «априорного» псевдопотенціалу. На основі цього псевдопотенціалу були обчислені нові характеристики, такі як: одновісні деформації, лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР), ступінь іонності, коефіцієнт тріщиностійкості, частота коливання атомів, енергія поверхні кристала, силові постійні і т.д. При обчисленні енергії електрон-іонної системи для складних структур введено поняття «представницького елемента», що набагато спрощує вид запису термодинамічного потенціалу.

Розділ 3 складається з двох частин. Перша частина присвячена побудові термодинамічних потенціалів бінарних систем за допомогою методів псевдопотенціалу. Автор використовує феноменологічний підхід для побудови термодинамічного потенціалу двокомпонентних систем. Приписуючи кожному вузлу елементарної комірки композиту представницький елемент компоненти і використовуючи метод обчислення енергії квантової системи, представленій як сплав типу заміщення, побудовано термодинамічний потенціал у вигляді 3-х доданків, які описують енергії взаємодії між представницькими елементами компонент.

Друга частина присвячена моделюванню міжкомпонентних границь. Оскільки поверхні розділу завжди є ділянками з підвищеною енергією, в кожній системі спостерігається тенденція до зменшення їх площ, а також до утворення найбільш енергетично вигідних граней кристалів.

Розділ 4 присвячений обчисленню характерних параметрів різних евтектичних систем. Універсальні розрахунково-апроксимуючі функції, за допомогою яких на основі тільки різниці температур плавлення компонент можна визначити склад і температуру евтектики не тільки борид - боридних систем, але і для досить широкого набору евтектичних систем.

У розділі 5 представлені результати теоретичної розробки, яка дозволяє оцінити вплив розмірного фактора на характерні параметри двокомпонентних композитів. При переході від об'ємних кристалів до нанокристалів в першу чергу необхідно оцінити частку енергії зовнішньої поверхні нанокристалів в порівнянні з об'ємною. Наявність зовнішньої поверхні призводить до збільшення повної енергії електрон-іонної системи кристалів.

Розділ 6 присвячений обчисленню фізичних характеристик компонент (силові тензори, об'ємні модулі пружності) і композитів (лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР), енергія поверхні стикання компонент). Досліджено особливості термічного розширення компонент і композита. Для дослідження температурної залежності фізичних властивостей компонент і бінарних систем на їх основі знадобилося створити нові моделі та методи (**метод квазігармонійного наближення**), які дозволяють у рамках методу псевдопотенціалів враховувати теплові ефекти і розширення матеріалу при високих температурах.

Розділ 7. У розділі досліджується температурна залежність граничної міцності і модулів пружності монокристалів і бінарних евтектичних систем на їх основі.

Визначальним для фізичних властивостей характеристик матеріалу при високих температурах є енергія міжатомного зв'язку і температура плавлення сполук.

Розглянуто вплив міжкомпонентної взаємодії на значення характеристик міцності двокомпонентних систем в залежності від концентрації компонент. Була обчислена теоретична міцність композита і відповідна деформація як функції від концентрації C в системах $\text{LaV}_6 - \text{ZrV}_2$ та $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ з урахуванням міжкомпонентної взаємодії. Зі збільшенням концентрації MeV_2 максимальна деформація композита зменшується, при цьому збільшується міцність.

Розроблено метод для врахування міжкомпонентної взаємодії в композитах, оцінена її роль при утворенні евтектики, досліджено міцнісні характеристики бінарних композитів при високих температурах. Показано, що міжкомпонентна взаємодія утворюється за допомогою загальних атомів, які належать обом компонентам, або загальними кристалічними вузлами (заселеними різними атомами, що належать двом компонентам) по лінії стикування двох структур.

По дисертаційній роботі є наступні зауваження та побажання

1. Незрозуміло проводиться екранування псевдопотенціалу системи, що складається з компонентів з різними типами зв'язків.
2. Не наведено фізичного змісту, чому у евтектичних композитів міцність може бути вищою, ніж у складових компонентів.
3. У дисертаційній роботі обчислено частоту коливань молекул для оцінки температурної частини енергії, але не наведено розрахунки фононних спектрів досліджуваних матеріалів.

Однак, наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи і не знижують загального високого рівня результатів досліджень.

Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Д.А. Закарян побудована за чіткою логічною схемою. Автор починає з опису методу дослідження (псевдопотенціального підходу), як з одного із способів вирішення рівняння Шредінгера. Також представлені основні наближення і їх обґрунтованість для реалізації цього методу в конкретних розрахунках, фізично обґрунтовано метод побудови авторського апріорного псевдопотенціалу. Наведено результати апробації розрахунків для широкого класу матеріалів, порівняння з експериментом, а також результатами, що отримані іншими першопринципними методами. Висока точність розрахункових даних (параметри рівноваги, об'ємний модуль пружності) базується на аналітичному представленні псевдопотенціалу.

Наступний крок роботи - побудова термодинамічного потенціалу для подальших розрахунків фізико-механічних властивостей композитів. Фізично обґрунтовано отримана система рівнянь, для визначення температури і концентрації в точці евтектики. Тут автор порівнює розрахункові та експериментальні дані для різних класів евтектичних систем, тим самим демонструючи універсальність методу і точність отриманих результатів. Третя частина роботи - це оцінка впливу розміру зразка на значення концентрації і температури евтектики. Достовірність результатів підтверджена експериментально. Наступним кроком автор визначає температурну залежність властивостей композитів. Автор показує, що при високих температурах евтектичні композити зберігають свої фізико-механічні характеристики (такі дані отримані також і експериментально в роботах С. С. Орданяна). Співвідношення, що наведені для розрахунку фізико-механічних характеристик композитів з урахуванням міжфазної взаємодії, мають науковий і практичний інтерес, тому що дозволяють при розрахунках фізико-механічних характеристик врахувати особливості евтектичного складу.

Дисертаційна робота Д.А. Закарян є завершеною науковою працею, в якій вирішено актуальну науково-практичну проблему - прогноз властивостей і складу евтектичних композитів. Отримано нові науково обґрунтовані результати за допомогою апріорного псевдопотенціалу і побудовано методи і моделі, значення яких істотно через їх універсальність. Надійність отриманих в дисертаційній роботі наукових результатів підтверджується гарним збігом с результатами експериментальних робіт.

Дисертаційна робота Закарян Д. А. «Першопринципні методи розрахунку фізичних характеристик тугоплавких бінарних евтектичних композитів» задовольняє всім вимогам п.п. 9, 11,12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання», затверджених постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор - Закарян Дора Арамаїсівна, безсумнівно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
д.ф.-м.н., професор, завідувач відділу
теорії конденсованої речовини.,
Ін. монокристалів НАН України

Підпис В.В. Яновського засвідчую:
Вчений секретар
Ін. монокристалів НАН України, к.ф.-м.н



В. В. Яновський

Кулик К.М.