

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Верховых Анастасии Владимировны
«Компьютерное моделирование взаимодействия водорода с вакансиями и межзеренными границами в железе, а также с межфазной границей феррит-цементит»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Обладающий малым размером и высокой подвижностью, водород легко проникает в кристаллическую решетку металлов и сплавов, оказывая заметное влияние на механические и физические свойства. Установлено, что в процессе растворения водорода имеет место захват его атомов вакансиями, примесными атомами, межзеренными и межфазными границами, дислокациями и другими дефектами решетки. Однако при экспериментальных исследованиях возникают трудности, связанные с малостью величин энергий связи и растворения водорода, его высокой подвижностью и относительно низкой растворимостью. Поэтому все еще окончательно нерешенной остается проблема построения термодинамической модели взаимодействия водорода с дефектами кристаллической структуры, на основе которой можно было бы прогнозировать условия его воздействия на физические и механические свойства различных материалов. В связи с этим целесообразным представляется компьютерное моделирование систем металл-водород, которое в комбинации с экспериментальными данными позволяет продвинуться в расчетах энергий растворения и связи водорода, определении его влияния на электронную структуру и физические свойства. Вместе с тем методы первопринципных расчетов структуры металлов и сплавов с дефектами, и тем более примесями водорода имеют весьма ограниченные границы применимости. Таким образом, диссертационное исследование А.В.Верховых, посвященное развитию и применению первопринципного моделирования к расчетам электронной и атомной структуры ОЦК-железа, с вакансиями, межзеренными и межфазными границами, а также исследованиям зависимости энергии растворения и захвата водорода в зависимости от структурных особенностей и типа магнитного упорядочения матрицы железа является **актуальным**.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем.

1. Впервые в рамках DFT проведено моделирование энергии образования и конфигураций комплексов атомов водорода внутри вакансий ОЦК-железа. Показано, что расстояние между атомами водорода в вакансии, оказывается значительно большим, чем в молекуле, а при увеличении числа атомов водорода расстояние между ними увеличивается, что указывает на возможность взаимного отталкивания;

2. На основе достигнутого уточнения статистической теории образования вакансий в сплавах Fe-H, получено, что взаимодействие с атомами водорода заметно увеличивает концентрацию вакансий, определено число атомов водорода, связывающих вакансию. Показано, что связывание водорода вакансиями не ведет к подавлению водородной деградации.

3. Показано, что ослабление взаимодействия водорода с моновакансией в парамагнитном состоянии, по сравнению с ферромагнитным может быть обусловлено магнитными эффектами.

4. Достигнуто существенное уточнение представлений о взаимодействии водорода со специальными границами зерен. При этом показано, что межзеренная граница является «ловушкой» для атомов водорода.

5. Впервые проведено первопринципное моделирование межфазной границы феррит-цементит и изучено ее взаимодействие с атомами водорода.

Научно-практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется разработанной на основе DFT оригинальной методикой моделирования взаимодействия водорода с вакансиями и межзеренными границами в ОЦК-железе, а также с межфазной границей феррит-цементит. Развитый подход, представляет значительный интерес для дальнейших исследований на основе первопринципных расчетов процессов растворения водорода в металлах и сплавах, а также является важным шагом в направлении построения термодинамической модели взаимодействия водорода с дефектами, создания новых рекомендаций и прогнозов для различных моментов получения и обработки сплавов с заранее заданными служебными характеристиками.

Достоверность результатов диссертационного исследования определяется использованием при первопринципных расчетах хорошо апробированных методов и приближений теории функционала плотности, высокоэффективного пакета *ab initio* моделирования WIEN2k, тщательным выбором параметров моделирования и тестированием указанного программного пакета, а также согласием с известными экспериментальными данными. Подтверждается тем, что материалы, представленные в работе, многократно докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 14 научных статьях журналов, входящих в список ВАК, из которых 4 опубликованы в журналах индексируемых Scopus и Web of Science.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении раскрывается актуальность темы, сформулированы цель работы, ее научная новизна, научная и практическая значимость, апробация результатов,

определяются личный вклад автора и степень достоверности результатов, приводятся сведения о структуре диссертации.

В первой главе диссертации проведен обзор литературы, посвященной теоретическому и экспериментальному исследованию проблемы взаимодействия водорода с металлами. Описываются механизмы и теории водородной деградации. Теоретический и эмпирический материалы основаны на анализе большого списка литературных источников, который является достаточно полным. Отмечается, что экспериментальные исследования фактически привели к представлениям о роли ловушек на макроскопическом уровне. Однако не все детали взаимодействия между ловушками и водородом установлены. Поэтому компьютерное моделирование является необходимой составляющей исследований систем металл-водород. Формулируются цель и задачи диссертации.

Во второй главе описан использованный программный пакет моделирования WIEN2k и методика проведения расчетов. Изложен принцип проведения расчетов и выбора параметров моделирования, которые влияют на точность и время сходимости расчетов.

В третьей главе представлены результаты исследования взаимодействия комплексов водород-вакансия и применение этих данных для термодинамической теории описания равновесных концентраций таких комплексов. Показано, что доля связанных атомов водорода с вакансиями среди всех атомов водорода в растворе достаточно мала при всех рассмотренных концентрациях и температурах. Изложены результаты моделирования комплекса водород-вакансия в парамагнитном ОЦК-железе. Рассчитаны энергии образования вакансий и захвата ими водорода в парамагнитном ОЦК-железе для различных магнитных конфигураций локального окружения. Получены указания на то, что понижение энергии захвата водорода вакансией в парамагнитном состоянии может быть связано с изменением магнитного порядка ближайшего окружения матрицы железа.

В четвертой главе проводится исследование взаимодействия водорода с границами зерен $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ ОЦК-железа. Оцениваются энергии формирования рассматриваемых межзеренных границ. Показано, что водород, вследствие малого ионного радиуса, слабо изменяет структуру границ. Границы зерен представляют собой ловушки для атома водорода. На значение энергии связи водорода с границей влияет симметрия окружающей матрицы железа.

В пятой главе приведено исследование взаимодействия водорода с межфазной границей феррит-цементит. Выполнено построение атомистической модели межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Исайчева. Обнаружено, что

межфазная граница представляет собой ловушку для атомов водорода. Взаимодействие атома водорода с межфазной границей происходит не только с окружающей матрицей атомов железа, но также с ближайшим атомом углерода, что увеличивает значение энергии связи.

Заключение содержит выводы, отражающие основные результаты работы

Рецензируемая диссертация правильно структурирована, отличается большой информативностью, ее автор выполнил значительную по объему работу, превышающую необходимый минимум для кандидатской диссертации. Цель и задачи диссертации четко сформулированы, сделанные выводы надежно обоснованы и логически вытекают из полученных результатов. Диссертант принимал активное участие во всех этапах работы: в проведении первопринципных расчетов и моделировании эффектов взаимодействия водорода с дефектами структуры, анализе полученных результатов, в подготовке статей к печати, представлению результатов на международных конференциях.

Из недостатков работы можно отметить следующие.

1. Основные результаты диссертационного исследования относятся к области конечных температур. Поэтому желателен более корректный анализ температурных эффектов, на основе таких методов как DMFT. Однако эти методы не рассматриваются и даже не обсуждаются.

2. Интересные результаты расчетов электронной структуры связаны с вкладом sd -гибридизации в локальную плотность состояний на атомах водорода. Однако возможные изменения магнитных состояний в зависимости от рассматриваемых особенностей электронной структуры, в диссертации не достаточно отражены. Вместе с тем последнее необходимо для корректной интерпретации экспериментальных данных.

3. Формулировка предположения об определяющем влиянии магнитного порядка, а не теплового расширения на положение атома водорода и энергии его захвата, представляется не достаточно точной. Не вполне понятно, о каких магнитных эффектах идет речь (стр.85–86). Известно, что значительный вклад в тепловое расширение железа является магнитным.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней».

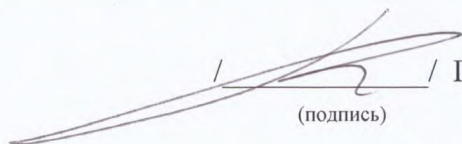
Указанные недочеты не снижают высокой оценки научной новизны и практической ценности работы, не ставят под сомнение результаты исследования и выводы по результатам диссертационного исследования. Диссертационная работа А.В. Верховых написана хорошим научным языком и является законченной научно-квалификационной

работой, которая может рассматриваться как решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для разработки основ теории захвата атомарного водорода в ловушки структурными дефектами. Все положения и выводы диссертации четко сформулированы и достаточно строго обоснованы. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07, в частности пунктам 1 и 5. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, которые сформулированы в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Верховых Анастасия Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002.

Сл. тел. 8(343)375-47-46; e-mail: a.a.povzner@urfu.ru.



(подпись)

(расшифровка подписи)

/ Повзнер Александр Александрович

Подпись Повзнера Александра Александровича заверяю



(подпись)

(расшифровка подписи)

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В. А.

Тербовая печать Дата « 17 » ОКТ 2016 г.