

Утверждаю



ВРИО директора Института  
металлургии УрО РАН  
к.т.н. Чесноков Ю.А.

«17» октября 2016 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертацию 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.**

Представленная диссертационная работа состоит из пяти глав, заключения и списка литературы, в котором 233 наименования. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 49 рисунков и 9 таблиц. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, посвященное изучению взаимодействия водорода, с такими дефектами структуры как вакансии, межфазные и межзеренные границы.

**Актуальность** работы определяют, в первую очередь, выбранные объекты для теоретических исследований. Изучение водород-металлических систем стало особенно актуально с развитием водородной энергетики и современной металлургии. В физическом материаловедении интерес представляет проблема водородного охрупчивания. Сделанный в работе акцент на захвате атомарного водорода в ловушки, вызванный дефектами структуры сплавов на основе железа, также соответствует современным тенденциям. Работа в основном посвящена исследованию зависимости энергии растворения водорода от типа дефекта структуры и энергии связи водорода с этими дефектами в ОЦК-железе, а также с межфазной границей феррит-цементит. До сих пор решены лишь отдельные задачи в этой области. В частности, важно знать изменения свойств, возникающих в парамагнитной фазе, что существенно при анализе водорода в металлах и сплавах. Остается ряд нерешенных вопросов, касающихся взаимодействия водорода с таким видом дефекта как межфазная граница. Результаты экспериментальных данных имеют существенный разброс в значениях. Теоретические расчеты с помощью методов компьютерного моделирования немногочисленны и не являются достаточно точными и детальными, чтобы объяснить указанный разброс. Теоретические исследования взаимодействия водорода с границами зерен ОЦК-железа все еще ограничены определенными типами границ. В связи с этим диссертационная работа Верховых А.В., посвященная

исследованию взаимодействия водорода с данными типами дефектов весьма актуальна.

**Научная новизна.** В научной литературе представлено большое число работ по тематике диссертации. На этом фоне диссертацию *А.В. Верховых* отличают несколько новых моментов:

1. Впервые проведено моделирование энергии образования и атомной конфигурации комплексов из  $n$  атомов водорода, расположенных внутри вакансии в кристалле ОЦК-железа, полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн в программном пакете WIEN2k, обеспечивающем высокую точность расчета, что позволило существенно уточнить данные более ранних работ. На основе полученных результатов предложен уточненный вариант статистической теории образования вакансий в сплавах Fe-H.
2. Впервые выполнено первопринципное моделирование взаимодействия водорода с вакансией в парамагнитном ОЦК-железе.
3. Проведено существенное уточнение результатов взаимодействия водорода со специальными границами зерен (ГЗ)  $\Sigma 5(310)$ ,  $\Sigma 5(210)$  и  $\Sigma 3(111)$ .
4. Впервые было проведено первопринципное моделирование межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Исайчева, и выполнено исследование взаимодействия водорода с данной межфазной границей.

**Научная и практическая ценность работы.** Полученные в работе данные взаимодействия водорода с вакансиями, межзеренными и межфазными границами могут быть использованы для построения термодинамической модели взаимодействия водорода с дефектами и создания рекомендаций по условиям воздействия на материалы при их изготовлении. В диссертации также отработана методика моделирования энергии растворения и энергии связи водорода с данными типами дефектов, которая может применяться для исследований взаимодействия с различными межзеренными и межфазными границами в железе и сплавах на его основе.

**Достоверность результатов** диссертации обеспечивается использованием современных аттестованных программных и вычислительных средств, тщательным подбором параметров моделирования, ясным физическим смыслом установленных закономерностей, сравнением полученных результатов с литературными данными.

**Наиболее существенные результаты.** Наиболее важными, на наш взгляд, являются следующие результаты:

1. Отработана методика расчета энергии растворения водорода в ОЦК-железе в зависимости от типа дефекта и магнитного окружения, позволяющая рассчитывать энергию растворения водорода и энергию связи водород-дефект с точностью не хуже  $\pm 0,01$  эВ. Такая точность

расчетов энергетических характеристик позволяет получать достоверные зависимости, которые подтверждаются имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что энергия образования комплексов водород-вакансия понижается в сравнении с энергией образования моновакансии, что значительно увеличивает равновесную концентрацию вакансий в ОЦК-железе при повышении температуры. Показано, что при всех концентрациях и температурах в ОЦК-железе вакансии не могут захватить существенную долю растворенного водорода.

2. Впервые, рассчитаны энергии образования вакансий и захвата ими водорода в парамагнитном ОЦК-железе для различных магнитных конфигураций локального окружения. Установлено, что снижение энергии захвата водорода вакансией в парамагнитном состоянии связано с изменением магнитного порядка ближайшего окружения матрицы железа
3. Впервые, построена атомистическая модель межфазной границы феррит-цементит с ориентационным соотношением Исайчева. Обнаружено, что межфазная граница представляет собой ловушку для атомов водорода. Полученные в работе данные об энергии растворения и энергии связи в целом совпадают с известными из литературы расчетными результатами, однако полученное автором значение энергии связи лучше согласуются с экспериментальными данными.

#### **Вопросы и замечания к диссертационной работе:**

1. В работе рассмотрен атомарный водород, но не сказано про переход в молекулярное состояние. Может ли в этой модели образоваться молекула водорода?
2. В используемой автором модели переход от ферромагнетизма к парамагнетизму осуществлен только за счет разориентации спинов, а на самом деле там более сложная природа, надо было об этом сказать.
3. Водородные состояния изучались без учета подвижности атомов водорода. Хотя известно, что в железе водород наиболее подвижен, по сравнению с другими системами. В данной работе даже указано, что по сравнению с другими примесями диффузия водорода в железе на 12 порядков выше. Для учета этого фактора надо применять молекулярную динамику, но этого не сделано и нет ссылок на такого рода работы
4. Года 2 или 3 назад у ваших коллег по научной группе была работа по водороду в железе с примесями. Хотелось бы чтобы Вы отмечали преимущество, что нового получилось по сравнению с предыдущими работами и дать на них ссылку.

**Заключение.** Указанные замечания не умаляют научную и практическую значимость выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы

диссертации. Результаты исследований, представленные в диссертации, вносят существенный вклад в решение актуальной проблемы физики конденсированного состояния, связанной с изучением захвата атомарного водорода в ловушки дефектами структуры металлов. По теме диссертации опубликовано 31 печатная работа, в том числе 14 статей в журналах из списка ВАК, из них 4 публикации в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science. Автореферат диссертации адекватно отражает её содержание.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы в научных учреждениях, занимающихся исследованиями диффузионной кинетики и фазовых равновесий в системах железо-водород, а также теорией водородного охрупчивания. В частности, результаты исследования могут представлять интерес для ИФМ, ИЭФ, ИМЕТ УрО РАН (г. Екатеринбург), Института физики твердого тела РАН и др.

Диссертационная работа Верховых А.В. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные результаты по исследованию взаимодействия водорода с вакансиями в парамагнитном железе, с межзеренными границами и межфазной границей феррит-цементит, полученные диссертантом, имеют существенное значение для физики конденсированного состояния металлов. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Верховых Анастасия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертация обсуждена на заседании расширенного научного семинара лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов. Участники семинара положительно оценили научную и практическую значимость диссертационной работы и рекомендовали дать положительный отзыв.

Положительный отзыв на диссертационную работу А.В. Верховых от ведущей организации одобрен на заседании Ученого совета ИМЕТ УРО РАН, протокол №10 от «14» октября 2016 г.

Руководитель семинара, вед. н. с. лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ФГБУН ИМЕТ УрО РАН, канд. физ.-мат. наук, с.н.с.



Владимир Александрович Крашанинин

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
Тел./факс: +7 (343)2678897  
e-mail: krash\_55@mail.ru