

Голові спеціалізованої вченої ради ДФ 26.207.001
в Інституті проблем матеріалознавства НАНУ,
доктору фізико-математичних наук,
завідувачу відділом спектроскопії новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
Хижуну Олегу Юліановичу

Відгук

**офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора,
кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії
Національного технічного університету України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»
Зауличного Ярослава Васильовича
на дисертацію Медюха Назарія Романовича на тему
«Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів
перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження»
подану до захисту у спеціалізовану вчену раду ДФ 26.207.001 в Інституті
проблем матеріалознавства НАН України на здобуття наукового ступеня
доктора філософії
за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.**

Актуальність обраної теми дисертації

Дисертаційна робота Медюха Назарія Романовича присвячена вивченю властивостей твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію за допомогою першопринципних розрахунків. Ці матеріали мають низку унікальних фізичних властивостей, таких як високе значення твердості та температури плавлення, значну корозійну стійкість в агресивних середовищах та інші. Оскільки часто характеристики твердих розчинів є кращими порівняно з кінцевими компонентами, то першопринципне вивчення їхніх фізичних властивостей і стабільності з метою пошуку оптимальних складів є важливим завданням. Результати досліджень, проведених в роботі, заповнюють існуючі прогалини в розумінні властивостей досліджуваних систем і можуть бути корисними при розробці нових надтвердих матеріалів. Тому я вважаю, що дослідження, проведені в дисертаційній роботі, є, безумовно, актуальними.

Дисертаційна робота проводилась в рамках відомчих тем Інституту проблем матеріалознавства НАНУ, а також згідно з контрактом Українського Науково-Технологічного Центру № 6372 «Першопринципний підхід та розробка нових надтвердих нанокомпозитних покриттів», що додатково підтверджує її актуальність.

Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих у дисертації

У дисертаційній роботі Медюх Н.Р. висвітлив та обґрутував отримані ним наукові результати і висновки.

У вступі здобувач обґрутував актуальність обраної теми досліджень, сформулював мету та поставлені перед ним задачі. Метою даної роботи відповідно до предмету та об'єктів дослідження було: встановити характер впливу складу сплавів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ та твердих розчинів на основі карбідів Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W із застосуванням першопринципного підходу на їхню стабільність, механічні та термодинамічні властивості, а також встановити механізми їхньої стабілізації; вивчити механізми структурних перетворень в карбіді кремнію при декомпресії. Також здобувачем сформульовані завдання, методи дослідження, основні результати роботи і описана структура даної дисертації.

У першому розділі роботи детально розглянуті теоретичні основи, на яких базуються розрахунки, проведені в даній роботі. Зокрема, теорія функціоналу електронної густини, обмінно-кореляційні функціонали та метод псевдопотенціалу, методи розрахунку фононних спектрів, а також способи генерації репрезентативних структур сплавів. Вказано переваги тих чи інших підходів і аргументовано вибір методів, що використовувались у роботі. Також детально описано загальні параметри першопринципних розрахунків.

У другому розділі з'ясовано механізми впливу складу на стабільність та механічні властивості твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$. Встановлено, що зміцнення твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ відбувається завдяки посиленню міжатомної взаємодії в напрямку z-осі. Показано, що сплави $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ розпадатимуться згідно з бінодальним чи спінодальним механізмами нижче критичної температури 1973 К. Для обох систем визначено термодинамічні та механічні характеристики твердих розчинів залежно від концентрації.

У третьому розділі за допомогою поєднання моделювання в рамках першопринципної молекулярної динаміки, теоретико-групового аналізу та вивчення фононних спектрів було вивчено фазові перетворення B1-SiC при декомпресії. Структурні перетворення з утворенням проміжних метастабільних фаз при декомпресії відбуваються внаслідок вимерзання м'яких фононних мод та викликаних ними деформацій кристалічної решітки. Було запропоновано два можливих шляхи перетворення з B1-SiC в B3-SiC.

У четвертому розділі встановлено, що тверді розчини TiC-SiC і NbC-SiC є нестабільними при 0 К. Для системи TiC-SiC було розглянуто як B1, так і B3

структурі і визначено, які з них будуть енергетично вигідними залежно від складу та температури. Побудовано фазову діаграму, враховуючи той факт, що для різного складу твердих розчинів будуть вигідними різні кристалічні гратки. Показано, що проміжні склади системи NbC-SiC є динамічно і механічно нестабільними.

У п'ятому розділі автор провів комплексне вивчення електронної структури, стабільності та механічних властивостей твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W). Показано, що їхня стабільність залежить від різниці об'ємів кінцевих карбідів та ступеню заповнення їхніх металевих смуг. Встановлено, що тверді розчини, утворені карбідами з однаковою кількістю валентних електронів, є нестабільними (енергія змішування позитивна) або ідеальними (енергія змішування близька до нуля). Водночас, карбіди з різним числом валентних електронів утворюють стабільні тверді розчини (енергія змішування негативна). Вивчено вплив особливостей електронної структури твердих карбідних розчинів на їх пружні, термодинамічні властивості та твердість і показано, що карбідні сплави з кількістю валентних електронів 8.5-8.75 матимуть найвищу твердість.

Достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота викладу в опублікованих працях

Для проведення розрахунків автором використовувалась сучасне програмне забезпечення «Quantum Espresso», побудоване на теорії функціоналу електронної густини. Розрахунки також проводили в рамках першопринципної молекулярної динаміки, що є досі пionерським підходом до вивчення фазових переходів в твердих тілах. Також достовірність результатів забезпечена іншими сучасними методами розрахунків для вивчення фононних спектрів, невпорядкованих сплавів, пружних властивостей, та для ідентифікації симетрії фаз після структурних перетворень. Надійність і достовірність отриманих в дисертаційній роботі результатів підтверджується також добром їх збігом з наявними даними інших теоретичних та експериментальних робіт.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що вперше:

- 1) Пояснено механізм стабілізації твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, які, на відміну від $Ti_{1-x}Zr_xB_2$, є стабільними навіть при 0 К. Вивчено механічні і термодинамічні властивості обох систем.
- 2) З використанням першопринципної молекулярної динаміки та теоретико-групового аналізу знайдено два можливих шляхи структурного перетворення з $B1\text{-SiC}$ в $B3\text{-SiC}$ при декомпресії та встановлено, що причиною таких перетворень є вимерзання фононних мод при збільшенні об'єму комірки.
- 3) Проведений аналіз стабільності твердих розчинів $TiC\text{-SiC}$, $NbC\text{-SiC}$ показав, що тверді розчини $NbC\text{-SiC}$ є динамічно та механічно нестабільними, тоді як тверді розчини $TiC\text{-SiC}$ будуть стабілізуватися зі збільшенням температури. Для

системи TiC-SiC побудовано фазові діаграми, враховуючи можливість утворення як В1, так і В3 структур.

4) Визначено фактори стабілізації та дестабілізації твердих розчинів карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W). Показано, що велика різниця між об'ємами комірок вихідних компонент призводить до дестабілізації твердих розчинів, тоді як різна кількість валентних електронів буде призводити до їх стабілізації.

Всі основні результати дисертації опубліковані в шести статтях у фахових закордонних виданнях та трьох збірниках матеріалів наукових конференцій і апробовані на чотирьох міжнародних конференціях.

Теоретичне та практичне значення отриманих результатів

Результати досліджень даної роботи та методики для їх отримання можуть бути використані для прогнозування фазових переходів, механізмів зміщення, механічних та термодинамічних властивостей інших твердих розчинів, таких, наприклад, як потрійних нітридних систем чи карбонітридів, що дасть змогу конструювати та синтезувати надтверді об'ємні та плівкові матеріали на основі твердих розчинів тугоплавких сполук з прогнозованим рівнем експлуатаційних характеристик.

Повнота викладу отриманих результатів в опублікованих наукових працях

Результати дисертаційної роботи роботи опубліковані в дев'яти наукових працях:

- шість статей у провідних іноземних журналах, проіндексованих в Scopus. Всі вони належать до першого-другого квартилю (Q1-Q2);
- три статті у збірниках матеріалів конференцій «IEEE International Conference on Nanomaterials: Application & Properties» різних років, які теж проіндексовані в Scopus.

Оцінка змісту дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел (157 найменувань), додатків.

Аналіз змісту анотації засвідчує її відповідність основним положенням, які висвітлені в дисертації. Анотація не містить інформації, яка відсутня в тексті дисертації. Анотація та текст дисертації оформлено відповідно до чинних вимог МОН (Наказ МОН України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» зі змінами від 31.05.2019 №759 «Про внесення змін до наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року» № 40).

Здобувач дотримався вимог академічної доброчесності, дисертація містить посилання на згадані у тексті джерела інформації у разі використання ідей, розробок, тверджень та відомостей. Автором дотримано вимоги норм законодавства про авторське право, надано повну і достовірну інформацію про результати наукової діяльності, а також використані методики досліджень.

У дисертації не виявлено ознак академічного plagiatу, самоплагiatу, фабрикації чи фальсифікації та інших порушень, які могли б ставити під сумнів самостійний характер виконання дисертаційного дослідження.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

1. Отримавши фазову діаграму для твердих розчинів TiC-SiC (рис. 4.7), стає очевидно, що в цій системі можуть реалізовуватись лише сплави зі складами близькими до вихідних компонент. Попри це в дисертаційній роботі приведені подальші розрахунки механічних властивостей твердих розчинів проміжних концентрацій, можливість синтезу яких сумнівна.
2. У коментарі до табл. 5.3 не пояснено малу за модулем, але все ж негативну, енергію змішування для системи NbC-TaC. Вона вибивається із загальної закономірності, що тверді розчини карбідів металів з однаковою VEC мають розпадатись.
3. На рис. 5.2 є багато точок для системи $Ti_{1-x}Hf_xC_{0,875}$. Не зроблено висновків щодо того, яке геометричне розташування вакансій одна відносно одної є вигідним і чому.
4. З тексту незрозуміло чи досліджували локальні спотворення решітки навколо вуглецевої вакансії для системи $Ti_{1-x}Hf_xC_{0,875}$ (с. 100-101).
5. У розділі 5 серед інших карбідів розглядаються також властивості карбідів важких металів, таких як Hf і Ta. Для таких атомів, як відомо, суттєвий вплив можуть мати релятивістські ефекти, хоча в роботі цей факт не враховується.
6. Було б корисним мати інформацію про парціальні локальні заряди на атомах окрім TiC-HfC та TiC-TaC і для інших потрійних карбідів (с. 107-113).

При цьому вказані зауваження не впливають на високу оцінку наукового рівня дисертаційної роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Медюха Назарія Романовича на тему «Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження» є самостійним, завершеним дослідженням, в якому автор розв'язує низку актуальних задач в галузі наук 10 «Природничі науки».

Дисертаційна робота Медюха Н.Р. на тему «Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика наноматеріали», вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого Постановою Кабінету міністрів України від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), п.10 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а її автор – Медюх Назарій Романович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Зле Я. В. ЗАУЛИЧНИЙ

Підпись професора, докт. фіз.-мат. наук Зауличного Ярослава Васильовича
ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар Національного технічного університету України

“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”
В. В. ХОЛЯВКО

В. В. ХОЛЯВКО

