

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе ФГБОУ ВО
«Новосибирский государственный
технический университет»
доктор технических наук, доцент
Брованов Сергей Викторович



«10» _____ 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» на диссертационную работу Абдульменовой Екатерины Владимировны «Механохимическое легирование полифазной системы Ti-Ni и его влияние на селективное поглощение водорода», представляемую на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Абдульменовой Е.В. посвящена **актуальной теме** – выявлению закономерностей влияния механохимического легирования титаном на структуру, фазовое состояние и взаимодействие с водородом полифазной порошковой системы Ti-Ni. Разработка способов аккумулирования, хранения и транспортировки водорода является важным направлением в водородной энергетике. При выборе эффективного материала-носителя водорода имеет большое значение структурно-фазовые превращения в процессе сорбции водорода, определяющие обратимость процесса сорбции/десорбции водорода, водородную емкость и безопасность использования материала-носителя. Коррозионная стойкость, обратимость процесса сорбции/десорбции водорода, водородная емкость, низкий удельный вес и безопасность сплавов Ti-Ni соответствуют основным требованиям предъявляемых к материала-носителям. Фаза Ti_2Ni имеет наибольшую сорбционную емкость водорода среди всех фаз системы Ti-Ni ($TiNi$ ($B2$, $B19'$), Ni_3Ti), при этом способ получения этой фазы определяет его аккумулирующую способность к водороду. В работе Абдульменовой Е.В. методом механохимического легирования полифазной системы Ti-Ni титаном получены порошки состава (Ti-Ni) – Ti в которых присутствует две изоморфные модификации фазы Ti_2Ni (Ti_2Ni (I) и Ti_2Ni (II)) разного генезиса. Образованная фаза Ti_2Ni (II) является наиболее активной к взаимодействию с водородом, что позволило существенно увеличить сорбцию водорода порошком на основе Ti-Ni.

Анализ содержания диссертации. Диссертационная работа Абдульменовой Е.В. состоит из Введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 306 цитируемых источников и 1 приложение. Работа содержит 171 страницу, в том числе 71 иллюстраций, 12 таблиц, 17 формул.

Во Введении обоснованы актуальность и степень проработанности исследования, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведена достоверность и обоснованность положений и

ИФПМ СО РАН	
08 НОЯ 2022	201 г.
вх. № 08/122/4	
индекс	

выводов, апробация работы на научных мероприятиях, публикации и личный вклад соискателя, описана структура и объём диссертации. **Первая глава** диссертационной работы посвящена литературному обзору особенностей селективного поглощения водорода металлами, способам аккумуляирования, хранения и транспортировки водорода. Рассмотрена ускоренная диффузия водорода по дефектам структуры в металлах. Особое внимание уделено влиянию водорода на структуру и свойства металлов. Изучены способы гидрирования металлов. Описана диаграмма состояния системы Ti-Ni и структурные характеристики интерметаллических соединений в этой системе. Рассмотрены типы пустот в разных кристаллических структурах, которые могут занимать атомы водорода. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы нерешенные проблемы и задачи диссертационной работы. **Вторая глава** посвящена постановке задачи исследований, обоснованию выбора материалов и методик исследований. Приведён анализ структурных особенностей порошков Ti-Ni и Ti в исходном состоянии. Представлено подробное описание обработки порошков Ti-Ni в планетарной шаровой мельнице, получения порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti методом механохимического легирования, описан процесс насыщения порошков водородом электрохимическим методом. Описано использованное экспериментальное оборудование. Об особое внимание уделено описанию методам изучения структуры и фазового состава порошков: определение среднего размера частиц порошков, определение фазового состава, оценка величины области когерентного рассеяния (ОКР), определение параметров решёток и относительного содержания разных фаз, оценка плотности дислокаций по данным рентгеноструктурного анализа. **В третьей главе** приведены результаты анализа структуры и фазового состава порошка Ti-Ni после механической обработки и порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti после механохимического легирования. Установлено, что механохимическое легирование титаном многофазной порошковой системы Ti-Ni привело к формированию в ней фазы Ti₂Ni в двух изоморфных состояниях Ti₂Ni (I) и Ti₂Ni (II), отличающихся размерами элементарных ячеек: Ti₂Ni (I) – фаза, присутствующая в исходном порошке Ti-Ni, Ti₂Ni (II) – фаза образовалась в процессе механохимического легирования порошка Ti-Ni. Кроме того, детально исследованы изменения структурного состояния порошков Ti-Ni и (Ti-Ni) – Ti в условиях механической обработки и гомогенизирующей термической обработки. Проанализировано изменение рентгеновской плотности дислокаций в разных фазах в процессе механической обработки. Проведён сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными. Следует отметить, что применение именно механохимического легирования титаном порошка Ti-Ni позволило синтезировать фазу Ti₂Ni (II) с более высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду за счёт формирования высокодефектной структуры. Ранее исследовались сплавы на основе Ti₂Ni, полученные другими методами. Эти исследования создают хорошую основу для экспериментов по взаимодействию этих порошков с водородом. **Четвёртая глава** посвящена исследованию влияния электрохимического гидрирования на структуру и фазовый состав порошка Ti-Ni и порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti. Также изучено влияние гидрирования на измельчение порошка Ti-Ni. В результате электрохимического гидрирования порошков Ti-Ni, подвергнутых предварительной механической обработке, возрастает объём элементарной ячейки фазы Ti₂Ni, что свидетельствует о

взаимодействии водорода с этой фазой. Установлено, что при гидрировании порошковой смеси состава (Ti-Ni) – 15 % масс. Ti взаимодействие водорода происходит преимущественно с фазой Ti_2Ni (II) при этом в этом случае наблюдается кратное увеличение содержания водорода. В заключении приводятся основные выводы, сделанные по результатам диссертационного исследования. Завершается работа одним приложением.

Степень достоверности результатов исследований, подтверждается соответствием полученных результатов литературным данным, комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, большим объёмом экспериментальных данных и их обработкой с использованием современных программных пакетов, воспроизводимостью, полученных результатов, корректностью постановкой решаемых задач и их физической обоснованностью.

По теме диссертации опубликовано 34 работы, в том числе – 3 статьи в научных журналах из перечня ВАК, 8 статей в журналах библиографических баз данных цитирования Web of Science и Scopus, 1 статья в журнале, входящая в РИНЦ, 20 публикаций в материалах научных конференций, а также 2 патента РФ. Уровень апробаций результатов работы соответствует требованиям ВАК РФ.

Научная новизна результатов заключается в том, что впервые:

1. При использовании комплексных исследований порошков на основе Ti-Ni установлены основные закономерности изменения структуры в процессе механической обработки и механохимического легирования полифазной системы Ti-Ni и её селективном поглощении водорода.

2. Показано, что в фазе Ti_2Ni происходит интенсивное увеличение рентгеновской плотности дислокаций в процессе высокоинтенсивной механической обработки полифазной порошковой системы Ti-Ni, что обуславливает преимущественное взаимодействие этой фазы с водородом.

3. Установлено, что в синтезированном порошке (Ti-Ni) – Ti методом механохимического легирования присутствует две изоморфные модификации фазы Ti_2Ni разного генезиса. Фаза Ti_2Ni (I) наследуется из исходного порошка Ti-Ni. Фаза Ti_2Ni (II) формируется в процессе механохимического легирования.

4. Впервые выявлены основные закономерности взаимодействия водорода с полифазной порошковой системой Ti-Ni, подвергнутой механической обработке и механохимическому легированию.

5. С использованием рентгеноструктурных данных определён состав порошка и условия электрохимического гидрирования для формирования гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$.

6. Разработаны способ гидрирования порошка Ti-Ni электрохимическим методом с применением предварительной механической обработки и способ получения гидрированного порошка пластичного металла или сплава

Теоретическая значимость диссертации заключается в выявлении физических закономерностей изменения структуры и фазового состава полифазного порошка Ti-Ni в процессе его механической обработки и механохимического легирования титаном, основных закономерностей селективного поглощения водорода определенными фазами (на основе Ti_2Ni), содержащимися в полифазной порошковой системе (Ti-Ni) – Ti. Полученные данные позволят повысить энергетическую и экономическую эффективность материалов-носителей водорода для разработки топливных элементов для

получения электрической энергии. Результаты вносят вклад в развитие водородных технологий – возобновляемых источников энергии.

Практическая значимость. Методом механохимического легирования полифазного порошка Ti-Ni титаном получен порошок состава (Ti-Ni) – Ti (15 % масс.) с преобладанием фазы Ti_2Ni . Определены условия получения гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$ в условиях электрохимического гидрирования. Полученные данные могут быть использованы при разработке эффективного материала-носителя водорода.

Полученные результаты легли в основу патентов Российской Федерации.

Замечания по работе:

1. В литературном обзоре (п. 1.1) приведены данные по массовому содержанию водорода и объёмной плотности хранения водорода для разных способов аккумулирования, хранения и транспортировки водорода. В работе не представлены вышеприведённые свойства для гидрированных порошков Ti-Ni и (Ti-Ni) – Ti.

2. В главе 2 (п. 2.2) не приведены данные по атмосфере проведения механической обработки порошков Ti-Ni и (Ti-Ni) – Ti?

3. В главе 3 сказано, что в процессе механической обработки порошков Ti-Ni и (Ti-Ni) – Ti формируется рентгеноаморфное состояние фаз $TiNi$ (B2), Ti_2Ni , Ni_3Ti по данным рентгеноструктурного анализа, однако не приведено больше доказательств в поддержку этого факта другими методами. В частности, не был проведён анализ порошков методом просвечивающей электронной микроскопией.

4. В главе 3 в таблице 3.2 не указана погрешность измерения для рентгеновской плотности дислокаций в разных фазах.

5. В главе 3 в таблице 3.2. для измельчённого порошка Ti-Ni после 200 секунд механической обработки отсутствуют данные по рентгеновской плотности дислокации в фазе Ti_2Ni . Однако, в главе 4 отмечено, что после 90 мин гидрирования порошка Ti-Ni формируется гидрид Ti_2NiH_x на основе фазы Ti_2Ni (рис. 4.4)?

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку основных результатов работы и имеют дискуссионный характер. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, полностью опубликованы в 11 статьях в рецензированных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и библиографических баз данных цитирования Web of Science и Scopus, а также доложены на международных конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (технические науки) пункту 1 «Экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» и пункту 7 «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния».

Заключение. Диссертационная работа, подготовленная Абдульменовой Екатериной Владимировной, является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Автореферат диссертации правильно

отражает содержание диссертационной работы и опубликованные работы. По уровню решаемых задач, научной новизне, практической значимости, объёму полученных результатов диссертационная работа «Механохимическое легирование полифазной системы Ti-Ni и его влияние на селективное поглощение водорода» соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. 11.09.2021) и удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. II. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней), а её автор – Абдульменова Екатерина Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и содержание отзыва обсуждены и одобрены на заседании научного семинара кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета, протокол №10 от 06.10. 2022 г.

Присутствовало на заседании 27 человек.

Результаты голосования: «за» – 27 человек, «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Отзыв подготовлен д.т.н. (2.6.17 – материаловедение), профессором, заведующим кафедрой материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета (НГТУ), Батаевым Владимиром Андреевичем.

Заведующий кафедрой материаловедения
в машиностроении НГТУ,
д-р техн. наук, профессор

 Батаев Владимир Андреевич

Подпись Батаева В.А. заверяю
начальник ОК НГТУ

 Пустовалова О.К.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный технический университет
Адрес: 630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20
Тел.: +7 (383) 346 50 01
E-mail: rector@nstu.ru
Сайт: <https://www.nstu.ru>