

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Дехтяренка Володимира Анатолійовича *«Закономірності та механізми взаємодії водню з багатокомпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину»*, представлену для здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку з 240 використаних джерел інформації, та 2 додатків щодо практичного використання отриманих в роботі результатів. Робота викладена на 278 сторінках друкованого тексту і містить 77 рисунків та 24 таблиці.

### **Актуальність теми.**

Водень є елементом, який характеризується унікальними фізико-хімічними властивостями, і до того ж широко розповсюдженим у світі. Водень, маючи здатність до швидкої дифузії у твердих тілах і будучи активним по відношенню до більшості матеріалів та сполук, як легувальний елемент має унікальні властивості не тільки розчинятися в кристалічних ґратках та формувати нові фази, але і практично повністю виводитися з матеріалів при зміні термічних та баричних умов. Здатність водню тимчасово насичувати матеріали до певних концентрацій і потім легко виходити було використано як базис при створенні матеріалів-акумуляторів водню, широко відомими представниками яких є тверді сполуки, а саме металеві гідриди. Саме металеві гідриди вважаються найперспективнішим класом матеріалів для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. Розвиток водневих технологій, в тому числі застосування водневих джерел енергії у транспортній сфері, постійно потребує нових матеріалів-акумуляторів водню з високою водневою ємністю, м'якими термобаричними умовами та прискореною кінетикою поглинання й виділення водню, що обумовлено необхідністю швидкого перезарядження водневого акумулятора та збільшенням часу роботи транспортного засобу на одній зарядці.

Таким чином, розробка фізико-технологічних засад створення матеріалів-акумуляторів водню на основі титану з високою водневою ємністю та м'якими умовами гідрування-дегідрування є актуальним завданням.

**Отримані в роботі основні наукові результати, висновки і рекомендації, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.**

На основі комплексних досліджень процесів поглинання та виділення водню в роботі запропоновано шлях вирішення актуальної проблеми сьогодення, пов'язаної зі створенням матеріалів-акумуляторів водню на основі титану для його безпечного зберігання та транспортування у зв'язаному стані.



Особливу увагу автор приділив впливу вихідного хімічного і фазового складу на кінетику процесів поглинання й виділення водню та водневу ємність. На основі результатів цих досліджень сформульовано практичні рекомендації щодо створення матеріалів-аккумуляторів водню на основі титану, включаючи оптимізацію їх хімічного складу та/або термічну обробку для досягнення підвищеної водневої ємності при одночасному покращенні кінетики процесів сорбції-десорбції водню.

В аналітичному огляді літератури автором було проаналізовано можливі шляхи збільшення кількості поглинутого водню та покращення кінетики поглинання та виділення воднем. Це дозволило встановити, що найефективнішим методом впливу на водневосорбційні характеристики (кількість поглинутого водню та кінетику процесів поглинання та виділення водню) є легування. Про те на вказані характеристики окрім легування також можна вплинути й зміною фазового складу, попередньою термічною обробкою та варіацією методів отримання сплаву. Визначено критерії вибору легувальних елементів, введення яких забезпечить збільшення кількості поглинутого водню сплавами. Першим критерієм вибору легувальних елементів є їх більший атомний радіус у порівнянні з компонентом сплаву, який він заміщує, а другим здатність утворювати з воднем стійку хімічну сполуку.

Визначені критерії вибору легувальних елементів автором були апробовані на однофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn на основі гексагональної фази Лавеса типу C14. Показано, що часткова заміна компоненту сплаву який не взаємодіє з воднем (марганець) на елементи з більшим атомним радіусом та який здатен взаємодіяти з воднем (для цього були використані ванадій та хром) призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, що веде до підвищення кількості поглинутого водню сплавом на 15 %. Важливим є те, що при цьому кінетика поглинання водню залишається незмінною (кімнатна температура гідрування та тиску водню в межах 0,23-0,6 МПа).

В дисертації окрім тільки легування також були використані й інші визначені з літературних даних методи впливу. Перехід від однофазних сплавів на основі фази Лавеса до гетерофазних зі структурою інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину (застосовано другий метод впливу, зміна фазового складу) дозволив поєднати в одній композиції переваги кожної з фаз. Так для фази Лавеса це здатність взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі, а для ОЦК-твердого розчину висока воднева ємність. Показано, що присутність у фазовому складі сплаву певної кількості ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля фази не більше 35 %) позитивно впливає на загальну водневу ємність, без суттєвого погіршення кінетики процесів поглинання та виділення водню. На гетерофазних сплавах автором було успішно апробовано ще один фактор впливу на водневосорбційні характеристики це вакуумна термічна обробка. Доведено, що



збільшення розмірів фазових складових сплаву при відпалі (при незмінності фазового складу) та розчинення поверхневої окисної плівки, покращує водневосорбційні характеристики, скорочуючи час насичення матеріалу воднем та/або знижуючи температуру гідрування до кімнатної. Зазначається, що при збільшенні розмірів кристалів інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину одночасно зменшується кількість, але збільшується довжина міжфазних границь. Тому на початкових етапах гідрування невідповідність об'ємних ефектів між сусідніми кристалами різних фаз стає більш вираженою, що веде до виникнення більших напружень та швидкого утворення тріщин на поверхні, активуючи сорбцію водню.

Слід звернути увагу на вперше встановлений механізм полегшеної взаємодії в гетерофазній структурі ОЦК-твердого розчину на основі титану, який співіснує з фазою Лавеса, при кімнатній температурі та тиску водню в межах 0,23-0,6 МПа. Добре відомо, що титан та ОЦК-тверді розчини на його основі потребують нагріву до температури 400-600 °С та тривалої витримки (декілька годин). Даний механізм пояснюється тим, що на початковому етапі поверхня кристалів фази Лавеса є своєрідним каталізатором процесу гідрування, будучи місцем швидкої дисоціації молекул та забезпечуючи швидке проникнення атомарного водню вглиб матеріалу, при цьому максимальна щільність контакту між співіснуючими фазами полегшує дифузію водню через міжфазні поверхні в ОЦК-твердий розчин.

Неможливо не звернути увагу на отриманий в дисертації вагомий результат, що в певних випадках визначені критерії відносно вибору легувальних елементів негативно впливають на водневосорбційні характеристики. На гетерофазних сплавах системи Ti-Zr-Mn-V-Н<sub>о</sub> доведено, що найголовнішим критерієм при виборі легувального елемента, окрім його атомного радіуса та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, є його достатня взаємна розчинність з основними компонентами сплаву. Показано, що гольмій, який має більший атомний радіус, ніж будь-який інший компонент сплаву, та здатний утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (Н<sub>о</sub>Н<sub>3</sub>), практично не розчиняючись у вихідних фазових складових, призводить до формування оксидних виділень, що супроводжується погіршенням водневосорбційних характеристик.

Для усіх розглянутих в роботі груп сплавів були визначені однакові закономірності. При взаємодії з воднем гідриди утворюються тільки на основі вихідних фаз інтерметаліду та ОЦК-твердого розчину. Збільшення активної питомої поверхні завдяки диспергуванню монолітного зразка та відновлення оксидних бар'єрів на поверхні, після першого циклу сорбції-десорбції, веде до прискореного насичення воднем при кімнатній температурі без помітного інкубаційного періоду при другому та послідовних циклах гідрування.



Отримані закономірності дозволяють прогнозувати поведінку матеріалу при багатократному використанні.

Позитивною рисою дисертаційної роботи, є приділена увага важливим з практичної точки зору питанням, собівартості кінцевого продукту та можливості отримання масивних зливків. На прикладі однофазних сплавів зі структурою фази Лавеса доведено можливість зниження собівартості сплаву-акумулятору водню без погіршення водневосорбційних характеристик шляхом заміни високочистих вихідних матеріалів на елементи технічної чистоти. Крім того, розроблено технологічну схему отримання масивних зливків методом індукційної плавки (застосовано метод варіації отримання сплавів) у відкритих тиглях з  $Al_2O_3$ , перспективну з технологічної та економічної точок зору.

Матеріал дисертації викладений зрозуміло і послідовно з досить логічними поясненнями отриманих ефектів та закономірностей з обґрунтуванням узагальнюючих висновків. Викладення результатів добре структуроване з достатньою кількістю ілюстративного матеріалу.

Достовірність одержаних в дисертаційній роботі експериментальних результатів не викликає сумніву, оскільки автором застосовано широкий спектр сучасних методів експериментальних досліджень як вихідних сплавів у литому та відпаленому стані, так і після процесів сорбції-десорбції водню.

### **Наукове і практичне значення отриманих результатів.**

Отримані автором результати дозволили сформулювати практичні рекомендації щодо створення матеріалів-акумуляторів водню на основі титану, включаючи оптимізацію їх хімічного складу та/або термічну обробку для отримання вищої водневої ємності при одночасному покращенні кінетики процесів сорбції-десорбції водню. Також, автор розробив цікаві технологічні підходи, які, при поліпшених характеристиках взаємодії з воднем, забезпечують зниження собівартості виготовлення матеріалів на основі титану для їх успішної конкуренції з іншими типами матеріалів-акумуляторів водню. Крім того, були проведені випробування розроблених матеріалів – акумуляторів водню в промислових умовах. Отримані результати показали, що використання даних матеріалів для безпечного зберігання водню дозволяє підвищити продуктивність виробничих процесів, зокрема, при виробництві гідрованої титанової губки, а це сприяє підвищенню економічності технологічних процесів та підвищенню безпеки виробництва.

### **Повнота викладення в опублікованих роботах основних наукових і практичних результатів роботи.**

За темою дисертації роботи опубліковано 16 статей, 14 з яких у спеціалізованих виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, затвердженого наказами МОН України, і входять до міжнародної



наукометричної бази даних Web of Science та/або Scopus, 2 статті опубліковані у виданнях іноземних держав – членів Європейського союзу, а також по 1 розділу у 2 колективних монографіях. Дані розробки склали основу 5 патентів України. Представлені в дисертаційній роботі результати пройшли апробацію на 13 вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та форумах.

### **Основні недоліки роботи та її оформлення.**

1. В розділі 3 автор, аналізуючи мас-спектроскопічні криві виділення водню, рисунок 3.15, стверджує, що для сплаву на основі фази Лавеса, легованого ванадієм, 100 % реверсну місткість вдається досягти при температурі 400 °С, а для сплаву, легованого ванадієм та хромом, при 300 °С. Проте, не приводиться доказів, що при вказаних температурах вдається досягти виділення всього водню. Чи застосовувались інші методи дослідження для підтвердження, що при досягненні вказаних температур вдається виділити увесь поглинутий водень?
2. Для гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V показано, що завдяки зміні умов гідрування, збільшення тиску до 2 МПа та нагріву до 400 °С, вдалося збільшити загальну кількість поглинутого водню на 6-7 %. Незрозуміло, чи можливе подальше підвищення водневої місткості при зміні параметрів гідрування?
3. Відомо, що фаза Лавеса відрізняється від ОЦК-твердого розчину водневою місткістю та кінетикою поглинання й виділення водню. Визначення кількості кожної фази в сплаві дозволило встановити певні закономірності та показати, що для акумуляції водню гетерофазні сплави мають переваги у порівнянні з інтерметалідами. Оскільки, виходячи з кількості кожної фази у сплаві, як важливого показника, було зроблено чимало висновків, то чи застосовувались для підтвердження інші методики визначення співвідношення фаз, окрім програми ImageJ?
4. Автором експериментально доведено, що незалежно від вихідного хімічного та фазового складу досліджених сплавів, для можливості їх взаємодії з воднем при кімнатній температурі з високою швидкістю, корисним є їх активація першим циклом сорбції-десорбції. Це пояснюється, в першу чергу, диспергуванням монолітного зразка до стану порошку. Тому не зрозуміло, чому одразу не використовувати порошкові зразки для насичення воднем?
5. Відомо, що для сплавів-акумуляторів водню важливою характеристикою є зберігання водневосорбційних властивостей при багатократному циклі сорбції-десорбції водню. Автором досліджено перший та другий цикл. Важливим для практичного використання, було б знати, скільки циклів зможуть витримати запропоновані матеріали без суттєвого погіршення їх характеристик.



6. В роботі допущено ряд неточностей при її оформленні. Так, зустрічаються русизми «по причині» (с.39), «замість» (с.42), «за рахунок» (с.94, 105, 135) та інш., англомовні вирази «on board» (с.20) «Laves phase-related BCC solid solution» (с.134) та інш. На рисунках зустрічаються підписи російськомовним шрифтом, наприклад, рис. 3.5, 5.5 та інш. англомовним шрифтом, наприклад, рис. 5.9 та інш.

Разом з тим, вказані зауваження та побажання не пов'язані з високим рівнем виконаних досліджень і не впливають на вагомість одержаних результатів.

### **Ідентичність автореферату змісту дисертації.**

Автореферат досить повно, коректно і адекватно відображає суть викладених в дисертації результатів.

### **Висновок про відповідність дисертації «Положенням про вимоги, що висуваються до дисертацій» ДАК МОН України.**

Дисертація Дехтяренка В.А. є комплексним завершеним експериментальним дослідженням в галузі металознавства та термічної обробки. В роботі отримано нові вагомі результати, тим самим зроблено важливий вклад у вирішення актуальної проблеми, створення матеріалів для безпечного зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. Висновки, зроблені в роботі, є обґрунтованими, коректними та відображають основні її досягнення.

Вважаю, що за актуальністю і важливістю вирішених проблем, високим науковим рівнем, ступенем новизни, вагомістю результатів та висновків дисертаційна робота **Дехтяренка Володимира Анатолійовича** відповідає вимогам ДАК МОН України, що висуваються до докторських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня **доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів.**

Офіційний опонент  
доктор технічних наук, професор  
професор кафедри  
металознавства та термічної обробки  
Національного технічного університету України  
«КПІ ім. Ігоря Сікорського»



В.Г. Хижняк

*Підпис В.Г. Хижняка*  
*Засвідчую*

*[Signature]*

*Г. О. Венрова*