

ВІДГУК

офіційного опонента Пригунової Адель Георгіївни
на дисертаційну роботу Дехтяренка Володимира Анатолійовича
за темою: «Закономірності та механізми взаємодії водню з багатокomпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Актуальність теми дисертаційної роботи

Економіка України значною мірою залежить від стану енергетики, яка є стратегічно важливою галуззю промисловості. Світова тенденція її розвитку – використання альтернативних і нетрадиційних джерел енергії, зокрема водню, який є найбільш поширеним елементом на поверхні землі і в космосі. Має найбільш високу теплоту згоряння, а продукт згоряння – вода знову вводиться до обороту.

Скорочення викидів діоксиду вуглецю, пов'язане з використанням традиційних видів палива, досягається завдяки паливним елементам високої ефективності. Забезпечення виробництва водню енергією, одержаною з неуглецевих джерел, скорочує викиди діоксиду вуглецю, сприяє поліпшенню стану довкілля. Позитивний досвід Японії, США, Німеччини, Великобританії Південної Корея і Китаю свідчать про перспективність водневої енергетики, особливістю якої є використання водню як засобу для акумулювання, транспортування, виробництва і споживання енергії. Ці питання є ключовими при становленні водневої енергетики і в багатьох промислово розвинених країнах відносяться до пріоритетних.

Не дивлячись на те, що водень вважається найрозповсюдженішим елементом у всесвіті, у вільній формі він майже не зустрічається, тож його потрібно виробляти в процесі електролізу води або іншим способом. Сучасною тенденцією безпечного накопичення, транспортування та зберігання водню у зв'язаному стані є використання адсорбційних методів, заснованих на здатності металевих гідридів поглинати водень. Перспективним класом матеріалів для вирішення цієї проблеми є багатокomпонентні сплави титану на основі фаз Лавеса типу АВ і АВ₂ та ОЦК-твердого розчину. Тому розроблення фізико-технологічних засад створення або удосконалення існуючих матеріалів-акумуляторів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою

сорбції-десорбції водню шляхом оптимізації їх хімічного та фазово-структурного стану є актуальною науково-практичною задачею. Про актуальність і своєчасність дисертаційної роботи також свідчить відповідність її загальнодержавним пріоритетам, визначеним Законом України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» за напрямом: нові речовини і матеріали, Законом України «Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності» за напрямом: освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України відповідно до планів науково-дослідних робіт за темами: 0112U001127 “Фізико-технологічні засади створення нових матеріалів на основі заліза, кобальту, нікелю та титану для потреб енергетики та машинобудування” (2012-2014), 0111U005364 “Вплив фазових та структурних станів на воднево-сорбційні властивості гетерофазних сплавів систем Ti-Fe-Mn та Ti-Zr-Mn-V” (2011-2015), 0116U006683 “Створення багатокомпонентних гетерофазних водневосорбційних матеріалів на основі магнію та титану” (2016-2018), 0115U003007 “Фазові рівноваги в багатокомпонентних евтектичних сплавах на основі Al, Co, Ni та Ti, перспективних для використання в енергетиці та машинобудуванні” (2015-2019), 0118U100164 “Фізичне металознавство воднестійких конструкційних матеріалів і матеріалів-накопичувачів водню” (2018-2019) та 0120U103313 «Вплив фазового та структурного станів евтектичних сплавів на основі нікелю та титану на їх фізико-механічні властивості» (2020-2024 рр.).

Оцінка змісту, структури та завершеності дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з анотацій на українській та англійській мовах, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 240 найменувань та двох додатків. Повний обсяг роботи становить 278 сторінок, який містить 24 таблиці та 77 рисунків. Структура роботи є логічною, відповідає вимогам, що висуваються до докторських дисертацій. За своїм змістом та напрямом досліджень вона являє собою самостійну завершену наукову працю.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, вказано її зв'язок з науковими програмами, планами та темами; сформульовано мету і задачі досліджень, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, представлено основні наукові положення, що виносяться на захист, обґрунтовано практичне значення одержаних результатів, оцінено особистий внесок здобувача при проведенні експериментальних досліджень і у публікаціях із співавторами.

У першому розділі *«Основні типи матеріалів для зберігання водню у зв'язаному стані та перспективи їх використання»* на підставі огляду науково-технічної інформації за тематикою дисертаційної роботи показано переваги зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. Розглянуто прерогативи і недоліки використання адсорбційних методів накопичення водню в цеолітах, вуглецевих матеріалах (активоване вугілля, нанотрубки, нановолокна, полімери) та у гідридах металів. Встановлено, що найперспективнішими з наявних на сьогодні є інтерметалід типу AB_2 (фаза Лавеса) та сплави на його основі. Показано, що розроблення фізико-хімічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню, відкриває широкі можливості для активного розвитку водневої енергетики. На основі аналізу стану проблеми сформульовано задачі досліджень.

У другому розділі *«Матеріали, апаратура, методики досліджень»* наведено характеристики матеріалів, способи їх виготовлення. Обґрунтовано вибір методів дослідження, серед яких: метод Сівертса, гравіметричний та об'ємний метод, диференційний термічний аналіз, світлова та скануюча електронна мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз (EDAX), рентгенівський фазовий аналіз, мас-спектроскопія газів. Описано апаратурне та методичне забезпечення проведення експериментів, визначення хімічного та газового аналізу.

У третьому розділі *«Дослідження однофазних сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 »* визначено вплив часткової або повної заміни компонентів сплаву при легуванні на мікроструктуру, фазовий склад, водневу ємність та кінетику процесів сорбції-десорбції водню сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 (фаза Лавеса).

Дослідження проведено на базовій композиції – сплаві $Ti_{15,4}Zr_{30,2}Mn_{54,4}$ зі структурою фази Лавеса типу C14, склад якого відповідає формулі $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$. Встановлено, що легування ванадієм не призводить до зміни структури і фазового складу сплаву $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ і суттєво не впливає на

характер виділення водню під час нагрівання, але призводить до збільшення загальної кількості гідроутворюючого компонента в сплаві. Це забезпечує підвищення стабільної водневої ємності сплаву на 10 %, при підвищенні термічної стабільності отриманого гідриду.

Часткова заміна марганцю на ванадій та хром (сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$), які здатні взаємодіяти з воднем, підвищує водневу ємність на 15 %. При цьому покращується кінетика процесу десорбції водню – суттєво знижується термічна стабільність отриманого гідриду. Процес гідрування відбувається при меншому тиску – 0,23 МПа. Цей показник значно нижче порівняно зі сплавом $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,2}$, який здатний поглинати водень при кімнатній температурі і тиску 0,6 МПа. Це дозволяє зробити процес насичення воднем більш безпечним.

На прикладі сплавів $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ та $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$ показано, що легування сплаву металами з більшим атомним радіусом, здатними утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, очікувано призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, а відповідно і до збільшення радіусу тетраедричних міжвузлів, де локалізуються атоми водню при розчиненні. Останнє позитивно впливає на водневу ємність. Активовані першим циклом сорбція-десорбція водню сплави на основі фази Лавеса, незалежно від їх вихідного хімічного складу, при наступних циклах здатні поглинати водень вже при кімнатній температурі та відносно невисокому тиску 0,21 МПа. Часткова заміна марганцю з температурою плавлення 1246 °С на ванадій та хром відповідно з температурами плавлення 1910 °С і 1907 °С, призводить до зниження втрат марганцю на вигорання, а також покращує процес отримання сплаву.

Заміна високочистого титану йодидного на титанову губку марки ТГ-110 зі збільшеним вмістом домішок не впливає на структуру, фазовий склад та кінетику процесів сорбції-десорбції водню сплаву системи Ti-Zr-Mn-V-Cr, але приводить до зниження собівартості отриманого гідриду без втрати показників водневої ємності та кінетики сорбції-десорбції водню. Розроблено технологічну схему отримання масивного злитка сплаву з високою водневою ємністю для даного класу матеріалів-сорбентів та м'якими термобаричними умовами гідрування-дегідрування, яку рекомендовано для виготовлення матеріалу-сорбенту водню для стаціонарних та мобільних джерел водневого палива.

У четвертому розділі «Дослідження гетерофазних сплавів на основі інтерметаліду» розглянуто новий клас перспективних матеріалів-сорбентів

водню, структура яких поєднує дві фази – інтерметалід типу AB_2 (фаза Лавеса) або АВ, що здатний з високою швидкістю взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі, та ОЦК-твердий розчин, який характеризується високою водневою ємністю ($H/Me \sim 2$).

Дослідження, проведені на сплавах $Ti_{42}Zr_{24,3}Mn_{33,7}$ та $Ti_{16,3}Zr_{36,4}Mn_{47,3}$, які відрізняються об'ємною часткою фази Лавеса типу С14 та ОЦК-твердого розчину, показали, що порівняно зі сплавом $Ti_{15,4}Zr_{30,2}Mn_{54,4}$, взятий за базовий, зниження кількості марганцю, який має менший атомний радіус ніж титан та цирконій, призводить до збільшення об'єму елементарної комірки фази Лавеса на 5 – 6 %. При цьому радіус тетраедричного міжвузля збільшується на 2 %. Наявністю у фазовому складі гетерофазних сплавів до 35 % ОЦК-твердого розчину позитивно впливає на водневу ємність даної фази та сплаву в цілому. Варіація об'ємного співвідношення між фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином дозволяє в досить широкому інтервалі змінювати водневу ємність сплаву, досягаючи значень $H/Me \sim 1,45$. Утворення δ -гідриду підвищує термічну стабільність продуктів гідрування. Це потребує більш високих температур для виділення усього поглинутого водню, тому є небажаною характеристикою для практичного використання.

На прикладі легування сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм, який має більший атомний радіус у порівнянні з марганцем, одержала подальший розвиток ідея роботи, що часткова заміна компоненту сплаву, який не взаємодіє з воднем, на елемент із більшим атомним радіусом та здатним утворювати стійку хімічну сполуку з воднем призведе до збільшення об'єму кристалічної ґратки інтерметаліду і відповідно до збільшення радіусу тетраедричного міжвузля, де локалізуються атоми водню при розчиненні, що позитивно впливає на водневу ємність сплаву. Термічна обробка сплавів системи Ti-Zr-Mn-V, що включає відпал у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 900 °С впродовж 30 годин, не змінює кристалічну структуру та фазовий склад сплаву, але приводить до коагуляції фазових складових, що покращує водневосорбційні властивості – вдвічі скорочується інкубаційний період, при незмінності інших параметрів.

Заміна цирконію, який є гідридоутворюючим компонентом, на залізо, що не взаємодіє з воднем та має менший атомний радіус, призводить до зменшення об'єму елементарної комірки і відповідно радіусу тетраедричних міжвузлів. У результаті зменшується загальна воднева ємність, погіршуються водневосорбційні властивості сплавів. Незалежно від вихідного фазового складу та досліджуваної системи легування при

насиченні сплавів воднем декомпозиціювання фаз не відбувається, гідриди утворюються тільки на основі вихідних фаз.

Визначено, що проведення першого циклу сорбція-десорбція водню сплавами активує реалізацію другого та подальших циклів сорбції, які реалізуються при кімнатній температурі та невисокому тиску (0,23 МПа), при цьому воднева ємність матеріалів залишається незмінною, а час досягнення її максимально можливого значення суттєво скорочується.

У п'ятому розділі *«Дослідження гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину»* вивчено клас перспективних матеріалів-сорбентів водню, гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину. Показано, що введення до сплаву елементу з температурою плавлення, вищою за основні елементи сплаву, змінює температури фазових перетворень, а також впливає на технологічні умови отримання сплавів. Розглянуто різні варіанти легування, зокрема: заміну гідридоутворюючого компонента сплаву на елемент, який взаємодіє з воднем, проте має менший атомний радіус; введення легуючого елементу, який заміщує всі компоненти сплаву; додавання до сплаву двох нових компонентів. Також встановлено, що в окремих випадках введення елементу, здатного взаємодіяти з воднем та зі значно більшим атомним радіусом порівняно з основними компонентами сплаву, може, навпаки, негативно вплинути як на водневу ємність сплаву, так і на кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції водню.

Визначено, що попередня термічна обробка сплавів на основі ОЦК-твердого розчину, що полягає у відпалі в вакуумі при температурі 900 °С впродовж 10-70 годин, є ефективним способом впливу на кінетику процесу гідрування без суттєвої втрати водневої ємності. Експериментально доведено, що термічна стабільність гідридів, отриманих на основі фази Лавеса типу C15 у порівнянні з C14, значно нижча.

Запропоновано спосіб насичення воднем магнію без попереднього довготривалого перемішування або розмелювання. Встановлено, що застосування у якості джерела водню суміші гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину, не потребує створення особливих умов для дисоціації молекул водню, оскільки водень, який виділяється із зазначених гідридів при нагріванні, знаходиться в атомарному стані і в місцях щільного контакту між частинками здатен дифундувати в магній.

На прикладі гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину системи Ti-Zr-Mn-V показано, що суттєвим фактором впливу на активацію процесу поглинання водню при кімнатній температурі та тиску водню

0,6 МПа є розмір кристалітів фази Лавеса. При площі поверхні зерен вихідної литої структури $2\div 8 \text{ мкм}^2$ процес взаємодії з воднем при першому гідруванні відбувається при нагріванні до температури 520°C , тоді як збільшення площі кристалітів до $80\div 320 \text{ мкм}^2$ після відпалу дозволяє насичувати сплави при кімнатній температурі. Взаємодія сплаву з воднем на початкових етапах наводнення приводить до утворення гідридів з суттєво більшим питомим об'ємом, ніж вихідні фази. Внаслідок цього руйнується поверхня сплаву з утворенням тріщин, що значно підвищує швидкість поглинання водню на наступному етапі.

Введення до сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Hf елементу, який має більший атомний радіус і утворює з воднем стійку хімічну сполуку, але не має достатньої взаємної розчинності з основними компонентами сплаву, погіршує водневосорбційні властивості, знижує кількість поглинутого водню. При насиченні воднем сплавів на основі ОЦК-твердого розчину гідриди також утворюються тільки на базі вихідних фаз. Після циклу сорбція-десорбція, незалежно від умов першого гідрування, процес взаємодії з воднем відбувається вже при кімнатній температурі та тиску 0,23 МПа.

На підставі проведених експериментальних досліджень сформульовано критерії вибору легувальних елементів для матеріалів-аккумуляторів водню на основі титанових сплавів зі структурою фаз Лавеса та гетерофазних сплавів, що складаються з інтерметаліду та співіснуючого з ним ОЦК-твердого розчину.

У додатках наведено акти промислових випробувань з рекомендаціями щодо впровадження результатів дисертаційної роботи.

Кожний з розділів має висновки. Загальні висновки у повній мірі відображають підсумки дисертаційної роботи.

Новизна наукових положень, висновків і рекомендацій

Дисертаційна робота Дехтяренка В.А. містить наступні положення наукової новизни:

1. Показано, що основними критеріями вибору легувального елементу для збільшення водневої ємності при додатковому легуванні сплаву є здатність утворювати стійку хімічну сполуку з воднем (від'ємне значення зміни вільної енергії при формуванні хімічної сполуки), більший атомний радіус у порівнянні з компонентом сплаву, який він заміщує, а також висока взаємна розчинність з основними компонентами сплаву. Визначено, що

часткова заміна в сплавах системи Ti-Zr-Mn марганцю, який не утворює гідриди, на елементи, що здатні взаємодіяти з воднем та мають більший атомний радіус, призводить до зростання об'єму елементарної комірки, а, відповідно, і до збільшення радіусу міжвузлів, які є місцями локалізації атомів водню в кристалічній ґратці, що позитивно впливає на підвищення водневої ємності сплаву. Встановлено, що повна заміна цирконію, на елемент, який не взаємодіє з воднем і має менший атомний радіус, призводить до зменшення радіусу тетраедричного міжвузля і загальної кількості гідридоутворюючого компоненту сплаву, і, як результат, до неможливості насичувати дані сплави при кімнатній температурі, а також до зниження загальної кількості поглинутого водню.

2. Вперше показано, що повна заміна високочистого йодидного титану як основи сплаву на відносно дешеву титанову губку ТГ-110 з суттєво більшим вмістом домішок втілення (кисень, азот) не погіршує водневосорбційні властивості сплаву, але при цьому суттєво знижує собівартість отриманого гідриду, що робить його конкурентоздатним із матеріалами-сорбентами водню на основі інших хімічних елементів.

3. Вперше експериментально встановлено механізм насичення воднем при м'яких термобаричних умовах гідрування гетерофазних сплавів зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину на основі титану, та визначена роль фазових складових у цьому процесі. Показано, що на початковому етапі поглинання водню ключову роль грає фаза Лавеса, некомпенсовані міжатомні зв'язки на поверхні якої полегшують дисоціацію молекул водню (хемосорбцію), сприяючи проникненню атомарного водню в кристалічну ґратку, в подальшому фаза Лавеса слугує донором водню для ОЦК-твердого розчину, в якому накопичується основна кількість цього елементу.

4. Доведена можливість збільшення водневої ємності утворених гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину завдяки додатковому заповненню тетраедричних міжвузлів кристалічної ґратки при зміні термобаричних умов гідрування.

5. Показано, що ефективним шляхом прискорення кінетики процесу поглинання водню є укрупнення фазових складових в гетерофазних структурах і очищення поверхні від бар'єрних оксидних плівок при термічній обробці досліджуваних матеріалів у вакуумі.

6. Встановлено, що при насиченні воднем досліджуваних матеріалів незалежно від вихідної структури, фазового та хімічного складу

декомпозиціювання фаз не відбувається. При гідруванні утворюються тільки гідриди на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину.

7. Показано, що попередня активація матеріалів циклом сорбція-десорбція водню є корисною для всіх досліджуваних сплавів, незалежно від їх вихідного фазового та хімічного складу. Встановлено, що перший цикл взаємодії з воднем призводить до диспергування масивного матеріалу, перетворюючи його на порошок із розміром частинок від 1 до 100 мкм, збільшуючи на 2-3 порядки питому поверхню та утворюючи нові ювенільні поверхні, що при наступних циклах сорбція-десорбція суттєво прискорює кінетику гідрування, тим самим скорочуючи час, необхідний для досягнення максимально можливої концентрації поглинутого водню в матеріалі.

Наведені результати досліджень, їх аналіз та висновки у комплексі є суттєвими для розвитку теорії та технології створення функціональних матеріалів-акумуляторів водню великої ємності. Дисертантом отримано результати, аналіз яких свідчить про відповідність їх критерію наукової новизни. Новизну одержаних результатів підтверджено значною кількістю публікацій у фахових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та Scopus, а також 5 патентами України на винахід. Обґрунтованість рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі, підтверджено позитивними результатами дослідно-промислових випробувань.

Наукове та практичне значення роботи

Наукове значення дисертаційної роботи полягає у встановленні фундаментальних закономірностей та механізмів взаємодії водню з багатокомпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину. Одержані наукові результати щодо хімічного складу сплавів на основі титану, ефективних способів легування та термічної обробки дозволили сформулювати практичні рекомендації з одержання матеріалів підвищеної водневої ємності при одночасному покращенні кінетики процесів сорбції-десорбції. Важливим з точки зору практичного використання є факт, що присутність у сплаві поряд з фазою Лавеса типу C14 фази Лавеса типу C15, не погіршуючи кінетики поглинання водню, призводить до інтенсифікації процесу виділення водню. Чимале практичне значення має висновок щодо можливості зниження собівартості та конкурентоздатності сплаву-акумулятору водню без погіршення його

водневосорбційних характеристик та зниження кількості поглинутого водню шляхом заміни високочистих вихідних матеріалів на елементи технічної чистоти із збільшеним вмістом домішок, при умові відповідності фазового складу. Розроблено технологічну схему отримання масивних зливків методом індукційної плавки в тиглях з Al_2O_3 , яка може бути застосована в промисловості. Дана схема забезпечує відсутність суттєвої взаємодії між матеріалом тиглю та розплавом, зберігаючи допустимий вміст домішок алюмінію в сплаві, завдяки чому досягається необхідна його структура, фазовий склад та водневосорбційні властивості.

Результати випробувань на ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат» (акт від 09.11.2020) і ТОВ «НЕС РНД ЦЕНТР» (акт від 10.08.2020) показали, що використання нових матеріалів-акумуляторів водню на основі титану для зберігання та видобутку водню в технологічних режимах гідрування має значні перспективи, що дозволить збільшити продуктивність виробництва гідрованої титанової губки, сприятиме підвищенню економічності технологічних процесів і підвищенню безпеки виробництва.

У цілому наукові та практичні результати, одержані в дисертаційній роботі, є значним внеском в теорію та практику металознавства і термічної обробки сплавів на основі титану. Визначені критерії вибору легувальних елементів для збільшення кількості поглинутого водню багатокомпонентними сплавами титану та покращення кінетики процесів сорбції-десорбції відкривають нові перспективи у створенні та підвищенні продуктивності матеріалів-накопичувачів водню.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність

Напрям, мета і задачі досліджень, наукові положення, висновки та рекомендації, що викладено в дисертаційній роботі, ґрунтуються на аналізі сучасного стану проблеми створення перспективних матеріалів для водневої енергетики, на уявленнях про вплив хімічного складу, легування та термічної обробки на водневосорбційні властивості сплавів на основі інтерметаліду типу AB_2 та ОЦТ-твердого розчину.

Робота містить обґрунтовані, раніше не захищені наукові положення, якісні експериментальні результати, які не вступають у протиріччя із існуючими теоретичними уявленнями та світовим досвідом, узгоджуються з відомими концепціями, базуються на наукових основах металознавства,

фундаментальних положеннях теорії фазових перетворень і термічної обробки. У цілому це дозволило успішно вирішити поставлену наукову проблему створення нових матеріалів-акумуляторів водню.

Апаратура та обладнання, що використано в роботі, високої надійності та роздільної здатності, стандартизовано, регулярно проходять метрологічну перевірку. У поєднанні з сучасними методами та методиками досліджень і оброблення результатів з використанням програмних засобів, це забезпечило одержання надійних і обґрунтованих результатів, достовірність яких не викликає сумніву.

Повнота опублікування основних положень дисертації

Основні результати дисертації викладено у 23 друкованих працях, з яких 2 статті опубліковано в іноземних виданнях, 14 статей у спеціалізованих наукових виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, затвердженого наказами МОН України, і входять до міжнародної наукометричної бази даних Web of Science та Scopus, 2 розділи у колективних монографіях. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 5 патентів України на винахід.

Вказані публікації, в цілому, відображають основний зміст дисертації, об'єм і характер проведених теоретичних і практичних досліджень. Особистий внесок здобувача в опубліковані праці, що написано у співавторстві, відзначено в дисертації та авторефераті. Наукові положення, висновки та рекомендації, викладені в дисертаційній роботі, повністю відображено в друкованих працях, які відповідають кваліфікаційним вимогам, а їх кількість достатня для захисту дисертації, поданої на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук.

Автореферат оформлено згідно сучасних вимог, він ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації і достатньо повно відображає основні наукові результати, отримані здобувачем.

Апробація матеріалів дисертації

Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 13 наукових конференціях з питань сучасного матеріалознавства, фізики металів і технологій отримання функціональних

матеріалів для інноваційної енергетики, які проходили в Україні та країнах Європейського Союзу протягом 2011 – 2020 років

Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації

Структура дисертаційної роботи є логічною, в ній використано сучасну загальновизнану наукову термінологію. Мова і стиль дисертації в цілому забезпечують доступність сприйняття викладених матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій.

Дисертацію та автореферат написано та оформлено у відповідності з вимогами до докторських дисертацій. Текст дисертації та автореферату добре проілюстровано.

Відповідність змісту дисертації спеціальності

За напрямками проведених досліджень дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.16.01 – Металознавства та термічна обробка металів. У авторефераті відображено основні положення дисертації, їх тексти ідентичні.

Рекомендації щодо подальшого використання результатів роботи

Результати дисертаційної роботи можуть бути використаними в технологічних процесах, що потребують швидкого насичення, зберігання та транспортування значних об'ємів водню, зокрема для виготовлення матеріалів-акумуляторів водню для потреб водневої енергетики.

Зауваження по роботі

1. Згідно з вимогами до дисертацій наукові положення, що виносяться на захист, повинні бути аргументованими, короткими, чіткими, із зазначенням відмінності одержаних результатів від раніше відомих і з визначенням ступеню їх новизни. На жаль, більшість з пунктів новизни описового характеру. Зокрема, в пункті 1, крім основних критеріїв вибору легуючих елементів для збільшення водневої ємності матеріалу-акумулятору, що є предметом захисту, наведено експериментальні дані, на підставі яких ці критерії було встановлено.

2. Пункт 2 наукової новизни у наданій редакції більшою мірою відноситься до практичного значення отриманих результатів. У роботі показано, що титан йодидний і титанова губка мають однаковий склад, але відрізняються складом домішок, проте механізм їх впливу на здатність сплаву до насичення воднем не визначено.

3. Експериментально встановлено, що в сплаві на основі титанової губки порівняно зі сплавом, виготовленим з титану йодидного, об'єм елементарної комірки і радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса менші (рис. 3.10), разом з тим сплав має найбільшу водневу ємністю ($C_H = 2,12$, рис. 3.13). Тобто виникає логічне протиріччя, якому не надано належного пояснення.

4. Керуючись літературними даними та діаграмою стану системи Ti-Mn, у якості базового сплаву для проведення досліджень з визначення матеріалів, здатних використовуватися для зберігання та транспортування водню в зв'язаному стані, вибрано інтерметалід $TiMn_2$ складу, який відповідає нижній межі області гомогенності цього інтерметаліду з максимальним вмістом титану. Проте більш доречним у даному випадку було б скористатися діаграмою стану системи Ti-Mn-H.

5. Основним інструментом дослідження фазового складу сплавів є рентгеноструктурний аналіз. У роботі наведено велику кількість дифрактограм, але не всі вони задовільної якості. На рис. 3.5, 3.14, 3.19 дифрактограми, на яких не всі лінії інтерференції розшифровано. На деяких дифрактограмах відсутні позначки фаз: ОЦК-твердого розчину (рис. 3.3, 3.5, 3.9, 3.14, 3.19, 4.13), $Ti(FeMn)_2H$ (рис. 4.28), $Ti(FeMn)_2$ (рис. 4.23, 4.30), α -твердого розчину (рис. 4.3), на які є посилання в тексті або у підпису під рисунком. Не зрозумілий часто повторюваний вираз «...виявлено сліди гідриду на основі ОЦК-твердого розчину», посилаючись при цьому на дифрактограму.

6. Одна з доказових баз головної ідеї дисертації щодо підвищення поглинання водню за рахунок введення елементів з високою спорідненістю до водню і здатністю збільшувати об'єм елементарної комірки і радіус тетраедричного міжвузля фази Лавеса ґрунтується на дослідженні зміни параметра кристалічної гратки, яку визначали з використанням програмного комплексу Rigaku, що не забезпечує досить великої точності розрахунків. Для одержання високоточних даних щодо параметрів ґраток, які вкрай необхідні в даному випадку, треба застосовувати прецизійні методи структурного аналізу, які в роботі не задіяно.

7. Мікроструктури, наведені на рис. 3.2, 4.2, 4.10, 4.17, 4.25 незадовільної якості, фази не позначено, а їх опис в тексті (стор.135) не відповідає зображенням (рис. 4.2, 4.10). Тому викликає сумнів достовірність інформації щодо величини площин конкретних фаз, визначених з використанням програмного забезпечення ImageJ (див. стор.150).

8. Введення до сплаву елементів з температурою плавлення, вищою за основні компоненти, змінює температури початку плавлення і фазових перетворень, проте експериментальне підтвердження даними термічного аналізу відсутнє.

9. За результатами досліджень не надано остаточних висновків щодо складу матеріалів-аккумуляторів, які є найбільш перспективними і рекомендуються до використання.

10. У тексті дисертації зустрічаються описки, невдало побудовані речення, русизми. Зокрема, замість словосполучення «частка фази» – «доля атомів».

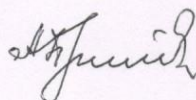
Разом з тим, зроблені зауваження не знижують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи. Скоріше вони є побажаннями здобувачеві для урахування в подальшій науковій роботі.

Висновок щодо відповідності дисертації установленим вимогам

Дисертаційна робота Дехтяренка Володимира Анатолійовича, що представлена на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук, являє собою цілісне та завершене наукове дослідження на правах рукопису. Мета та завдання роботи є логічними і обґрунтованими. Структура роботи відповідає вимогам до докторських дисертацій. Одержані в дисертації результати мають фундаментальний і прикладний характер, що дозволило вирішити важливу науково-технічну проблему розробки матеріалів-аккумуляторів водню на засадах виявлених закономірностей і механізмів взаємодії водню з багатокомпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦТ-твердого розчину, визначених критеріїв вибору легувальних елементів, здатних збільшувати кількість поглинутого водню та покращувати кінетику процесів сорбції-десорбції. Дисертація є закінченою кваліфікаційною науковою роботою і має важливе значення для розвитку водневої енергетики України. За своєю актуальністю, новизною і достовірністю отриманих результатів дисертаційна робота Дехтяренка В.А. відповідає вимогам п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника»,

затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 зі змінами, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів.

Офіційний опонент, завідувача відділом
Фізико-технологічного інституту
металів та сплавів НАН України,
доктор технічних наук, с.н.с.,
Заслужений діяч науки і техніки
України



А.Г. Пригунова

Підпис д.т.н., с.н.с. А.Г. Пригунової засвідчую.

Вчений секретар Фізико-
технологічного інституту металів
та сплавів НАН України, к.т.н.



В.Л. Лахненко