

## ВІДГУК

*офіційного опонента на дисертаційну роботу В. А. Дехтяренко*

### **«Закономірності та механізми взаємодії водню з багатокомпонентними сплавами титану на основі фаз Лавеса та ОЦК-твердого розчину»,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

#### **Актуальність теми дисертації.**

Інтенсивний розвиток сучасного промислового потенціалу провідних країн світу супроводжується зростанням потреб у пошуку нових альтернативних джерел і технологій видобутку та зберігання енергії. Одним з найбільш перспективних напрямків в переліку альтернативних джерел енергії є воднева енергетика. Вибір водню як енергоносія обумовлений рядом суттєвих переваг у порівнянні з вуглеводнями, головним з яких є практично необмежені запаси сировини (якщо у якості матеріалу для отримання водню розглядати воду). Проте, більш широке практичне застосування технологій водневої енергетики на сьогодні значною мірою стримується як відносно високою вартістю технології отримання водню, так і необхідністю розробки ефективних технологічних рішень для зручного його зберігання та транспортування.

Серед наукових та технічних проблем, вирішення яких сприятиме подальшому розвитку водневої енергетики та має суттєве наукове значення і широкі перспективи практичного використання, є необхідність створення нових матеріалів — сорбентів водню з покращеними характеристиками. Створення таких сплавів або удосконалення вже існуючих композицій потребує розробки фізико-технологічних засад, що визначали б загальні вимоги до їх хімічного складу та пов'язаних з ними фазово-структурні стани, а також розробки методів впливу на ці матеріали з метою їх активації при взаємодії з воднем для прогнозування та керованого покращення водневосорбційних властивостей.

Вищенаведене обумовлює високу **актуальність** рецензованої роботи, яка присвячена розробці фізико-технологічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню шляхом оптимізації їх хімічного та фазового складу і мікроструктури.

Актуальність роботи підтверджується також і тим, що дана дисертація є узагальненням наукових результатів, отриманих за участю автора при виконанні науково-дослідних тем в рамках тем відомчого замовлення Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність.**

Висунуті у дисертації наукові положення та отримані висновки і рекомендації є достатньо обґрунтованими. Достовірність результатів роботи забезпечена коректністю постановки задач і застосуванням сучасних методів лабораторного експерименту з використанням сучасного лабораторного устаткування, стандартних методів випробувань і сертифікованих вихідних компонентів. Вона підтверджується зіставленням отриманих результатів з відомими аналітичними й експериментальними даними і їх інтерпретацією, що узгоджується з існуючими теоретичними розробками в галузі матеріалознавства гідридних матеріалів.

**Наукова новизна отриманих у роботі результатів.**

У дисертаційній роботі одержано ряд нових теоретичних та експериментальних результатів. До найбільш вагомих наукових положень, отриманих в результаті виконання роботи, на мій погляд відносяться наступні:

1. Показано, 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 (зокрема - ванадій), 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.

2. З отриманих експериментальних даних зроблено важливе уточнення для раніше запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів. При виборі елемента, окрім його атомного радіуса та здатності утворювати стійку хімічну сполуку з воднем, особливо важливим фактором є висока взаємна розчинність даного елемента з основними компонентами сплаву, що не повинно призводити до утворення нових фаз.

3. Вперше показано, що повна заміна високочистого йодидного титану як основи сплаву на відносно дешеву титанову губку 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.

4. 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.

5. Показано, що попередня активація матеріалів циклом сорбція-десорбція водню є корисною для всіх досліджуваних сплавів, незалежно від їх вихідного фазового та хімічного складу. При цьому, вже 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.

Технічна новизна отриманих результатів підтверджується наявністю 5-ти отриманих автором патентів України на винахід.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** Результати дисертаційної роботи опубліковані у 23-х друкованих працях, з яких 2 статті опубліковані в іноземних виданнях, 14 статей у спеціалізованих наукових виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, і входять до міжнародної наукометричної бази даних Web of Science та/або Scopus, 2 розділи у колективних монографіях. Публікації достатньо повно відображують зміст роботи та відповідають встановленим вимогам.

Висновки належним чином відображають основні результати дисертаційної роботи.

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

Структура роботи побудована логічно як за змістом, так і за послідовністю розділів.

У *вступі* належним чином обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну і практичну цінність роботи, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації за темою дисертації.

В *першому розділі* наведено ґрунтовний аналіз літературних даних щодо основних типів матеріалів здатних акумулювати водень для забезпечення задач зберігання та транспортування водню у зв'язаному стані. Проведено порівняння водневосорбційних характеристик, визначено переваги та недоліки кожного з існуючих матеріалів–акумуляторів водню. Відзначено, що найперспективнішими з наявних на сьогодні є інтерметалід типу  $AB_2$  (фаза Лавеса) та сплави на його основі і, зокрема, сполуки на основі фази  $TiMn_2$ . Визначено можливі шляхи впливу на кінетику процесів сорбції-десорбції водню, а також на водневу ємність зазначеного інтерметаліду. Показано, що експериментально досягнуті значення водневої ємності цих матеріалів є суттєво нижчими від теоретично розрахованих ( $H/Me \sim 2$ ), тому важливим для більш активного розвитку водневої енергетики є пошук шляхів підвищення практичної водневої ємності до

теоретичного рівня без втрати привабливих термобаричних умов гідрування. Були визначені основні критерії вибору легувальних елементів для її збільшення.

За результатами проведеного аналізу літературних даних визначено основні наукові та прикладні завдання дисертаційного дослідження.

В *другому розділі* викладено результати викладено методичні аспекти виконання роботи, приведено характеристики вихідних матеріалів та методи отримання сплавів. Описані технології отримання дослідних зразків сплавів, зокрема - литвом в лабораторній електродуговій печі та методом індукційної плавки.

Описані методики експериментальних досліджень фазового складу, структури та властивостей отриманих сплавів, зокрема методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу, диференційного термічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії із локальним енергодисперсійним аналізом, тощо. Кількість поглинутого матеріалом водню розраховували по різниці тисків до і після нагрівання у замкнутому об'ємі, в якому проводились дослідження (об'ємний метод), а також контролювали по різниці маси зразка до та після насичення воднем (гравіметричний метод). Процес виділення водню з продуктів гідрування досліджувався мас-спектрометричним методом.

Достовірність отриманих результатів забезпечена використанням комплексу сучасних методів експериментального дослідження з високою надійністю та роздільною здатністю.

У *третьому розділі* наведені результати дослідження водневосорбційних властивостей однофазних сплавів на основі інтерметаліду типу  $AB_2$  (фаза Лавеса). Показано, що часткова заміна марганцю на ванадій у сплаві системи Ti-Zr-Mn не впливає на структуру, фазовий склад, а також кінетику поглинання водню, але призводить до збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компонента у сплаві, що дозволяє підвищити стабільну водневу ємність сплаву на 10 %, при цьому також підвищується і термічна стабільність отриманого гідриду. В той же час, часткова заміна марганцю на хром, внаслідок збільшення загальної кількості гідридоутворюючого компоненту, у сплаві системи Ti-Zr-Mn-V призводить до підвищення стабільної водневої ємності, а також до зниження термічної стабільності отриманого гідриду.

За результатами оцінки впливу типу вихідної сировини на структуру та сорбційні властивості отриманих сплавів було встановлено, що заміна високочистого титану йодидного на титанову губку зі збільшеним вмістом домішок не впливає на структуру, фазовий склад та кінетику процесів сорбції-десорбції водню сплаву системи Ti-Zr-Mn-V-Cr, але призводить до зниження собівартості отриманого гідриду завдяки різній вартості вихідних матеріалів.

Розроблено технологічну схему отримання сплаву системи Ti-Zr-Mn-V-Cr методом індукційної плавки, при якій не відбувається суттєвої взаємодії між матеріалом тигля та розплавом і забруднення отриманого сплаву домішками алюмінію. Зміна способу отримання сплаву не впливає на структуру, фазовий склад та водневосорбційні властивості сплаву  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ .

При дослідженні структури та фазового складу сплавів зі структурою фази Лавеса після їх насичення воднем встановлено, що незалежно від вихідного фазового складу та способу їх отримання не відбувається декомпозиціювання фаз, а утворюються лише гідриди на основі вихідних фаз.

За результатами оцінки впливу обробки отриманих сплавів на їх властивості показано, що незалежно від вихідного фазового та хімічного складу сплавів досліджуваних систем, корисною є попередня їх активація циклом сорбція-десорбція водню. Така активація, не зменшуючи водневу ємність при наступних циклах сорбція-десорбція, суттєво прискорює кінетику гідрування, скорочуючи час, необхідний для досягнення максимально можливої концентрації водню в сплаві.

В *четвертому розділі* викладено результати дослідження водневосорбційних властивостей гетерофазних сплавів на основі інтерметаліду. Було розглянуто новий клас перспективних матеріалів - сорбентів водню, структура яких поєднує дві фази: інтерметалід типу  $\text{AB}_2$  (фаза Лавеса), який здатний взаємодіяти з воднем при кімнатній температурі з високою швидкістю та ОЦК-твердий розчин на основі титану, що характеризується високою водневою ємністю ( $\text{H/Me} \sim 2$ ). Досліджено, як присутність певної кількості ОЦК-твердого розчину (об'ємна доля цієї фази не більше 35 %) впливає на загальну водневу ємність сплаву та кінетику процесів поглинання і виділення водню у порівнянні з однофазними сплавами на основі інтерметаліду типу  $\text{AB}_2$  (фаза Лавеса). Крім того, на прикладі досліджуваних гетерофазних сплавів, перевірено визначені критерії відносно вибору легувального елементу для позитивного впливу на кількість поглинутого водню.

Показано, що гетерофазні структури, які, крім фази Лавеса, містять до 35 % ОЦК-твердого розчину, сприяють підвищенню водневої ємності сплавів, не впливаючи при цьому на кінетику поглинання водню при першому гідруванні. Варіація об'ємного співвідношення між фазою Лавеса та ОЦК-твердим розчином дозволяє в досить широкому інтервалі змінювати водневу ємність сплаву, досягаючи значень  $\text{H/Me} \sim 1,45$ .

На прикладі гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V було показано, що застосування термічної обробки не змінює кристалічну структуру та фазовий склад сплаву, але при цьому відбувається коагуляція фазових складових, що призводить до покращення

водневосорбційних властивостей (скорочення інкубаційного періоду вдвічі, при незмінних інших параметрах). Було запропоновано шляхи збільшення сорбційної ємності як кожної з фаз, так і сплавів в цілому, завдяки зміні температурно-баричних параметрів насичення воднем.

При зміні досліджуваної системи з Ti-Zr-Mn на Ti-Fe-Mn, при збереженні гетерофазної структури сплаву (інтерметалід та співіснуючий з ним ОЦК-твердий розчин), відбулося зниження водневої ємності, а також неможливості насичення досліджуваних сплавів воднем при м'яких умовах, причиною цього є небажані зміни (зменшення) об'єму елементарної комірки, і відповідно цьому радіусу тетраедричних міжвузлів та відсутність взаємодії заліза з воднем.

**П'ятий розділ** присвячений дослідженню гетерофазних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину. На прикладі досліджуваних сплавів на основі ОЦК-твердого розчину для узагальнення запропонованих критеріїв вибору легувальних елементів розглянуто різні варіанти легування. Показано, що в окремих випадках введення у сплав елементу, здатного взаємодіяти з воднем, та з атомним радіусом, значно більшим за відповідний параметр основних компонентів сплаву, може, навпаки, негативно вплинути як на водневу ємність сплаву, так і на кінетичні параметри процесів сорбції-десорбції водню, та визначено додатковий критерій, що визначає ці характеристики.

При дослідженні сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Cr було експериментально доведено, що термічна стабільність гідридів, отриманих на основі фази Лавеса типу C15 у порівнянні з C14, значно нижча. Показано, що застосування у якості джерела водню суміші гідридів на основі фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину не потребує створення на поверхні магнію особливих умов для дисоціації молекул водню, оскільки водень, який виділяється із зазначених гідридів при нагріванні знаходиться в атомарному стані й в місцях щільного контакту між частинками здатен дифундувати в магній.

На прикладі сплавів системи Ti-Zr-Mn-V-Hf було доведено, що введення у сплав елементу, який має більший атомний радіус і здатен утворювати з воднем стійку хімічну сполуку, але не має достатньої взаємної розчинності з основними компонентами сплаву, призводить до погіршення водневосорбційних властивостей (неможливість насичення сплавів воднем при м'яких умовах) і до зниження кількості поглинутого водню.

В цілому наукові положення, висновки та рекомендації сформульовані в даній дисертаційній роботі, відзначаються достатньою новизною та обґрунтованістю. Достовірність результатів дисертації не викликає сумнівів, оскільки вони отримані із застосуванням широкого комплексу сучасних взаємодоповнюючих теоретичних і експериментальних методів досліджень та стандартних методів випробувань основних механічних та експлуатаційних властивостей отриманих матеріалів.

**Висновки** належним чином відображають основні результати дисертаційної роботи.

В той же час необхідно відзначити деякі **недоліки** рецензованої роботи, а саме:

1. За результатами дослідження впливу легування ванадієм сплаву  $\text{Ti}_{15,4}\text{Zr}_{30,2}\text{Mn}_{54,4}$  методами рентгенівського фазового аналізу (рис. 3.3) автор відзначає незмінність фазового складу сплаву після при легуванні ванадієм вказуючи при цьому, що у структурі обох сплавів було виявлено інтерметалід типу  $(\text{Ti,Zr})(\text{V,Mn})_{2-x}$  (стр. 96). Однак, в тексті дисертації не пояснюється, яким чином в нелегованому ванадієм сплаві сформувалася ванадійвміщуюча фаза. Крім того, порівняння виду рентенограм вихідного та легovanого ванадієм сплаву (рис. 3.3) вказує на їх помітну відмінність (зокрема - щодо положення ліній найвищої інтенсивності). Крім того, автор стверджує, що в обох сплавах підтверджено присутність слідів ОЦК-твердого розчину, однак на рентенограмі лінії вказаної фази не показано.

2. При дослідженні сорбційних характеристик сплаву  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,1}\text{V}_{0,1}$  автор вказує, що при кімнатній температурі насичення та тиску водню 0,6 МПа воднева ємність для сплаву склала 2,06 мас. % (стр. 99). В той же час, після насичення воднем цього ж сплаву при кімнатній температурі і атмосферному тиску воднева ємність не змінюється і також становить 2,06 мас.% (стр. 101). Наведені дані дозволяють зробити висновок щодо відсутності впливу тиску водню на сорбційні характеристики сплаву при кімнатній температурі. Однак, такий висновок бажано було б підтвердити експериментальними результатами оцінки впливу тиску гідрування на сорбційні властивості сплаву в статистично достовірному діапазоні параметрів процесу гідрування.

3. За результатами дослідження гетерофазних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V автор стверджує, що застосування термічної обробки (відпал у вакуумі  $10^{-3}$  Па при температурі 900 °C впродовж 30 годин) не змінює кристалічну структуру та фазовий склад сплаву, але при цьому відбувається коагуляція фазових складових, що призводить до покращення водневосорбційних властивостей (висновок 2 до розд. 4). Однак, в роботі, на жаль, відсутні фактичні кількісні дані, що підтверджували б ці висновки.

4. У висновку 7 до розділу 4 автор стверджує (стр. 190), що після другого та наступних циклів сорбції-десорбції воднева ємність матеріалів залишається незмінною. Однак, в роботі відсутні кількісні дані сорбційних характеристик сплаву після проведення статистично достовірної кількості циклів гідрування-дегідрування, що підтверджували б дане положення.

5. Оцінюючи вплив легування сплавів системи Ti-Zr-Mn ванадієм на сорбуючі властивості сплаву, автор приходить до висновку, що у випадках, коли ванадій замінює марганець, відбувається суттєве збільшення кількості поглинутого водню (5-10 %) (стр.

206). Однак, на мій погляд, дані щодо сорбційних властивостей сплавів, наведені в табл. 5.5 та 5.6, не дозволяють зробити висновок щодо **суттєвого** збільшення кількості поглинутого водню, так як навряд чи можна вважати суттєвим збільшення даного показника на 5 %, тобто - в рамках статистичної похибки.

6. На жаль, за наявності значного обсягу вкрай цікавих експериментальних результатів досліджень, в тексті дисертації відсутні дані щодо дослідно-промислової апробації та перспектив практичного використання отриманих в роботі результатів.

Приведені зауваження, втім, не змінюють загальної достатньо високої оцінки дисертаційної роботи та не знижують рівня її наукової цінності.

**Загальний висновок по дисертації.** На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота В.А. Дехтяренко є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та прикладні результати в галузі металознавства, які в сукупності розв'язують актуальну науково-технічну проблему розробки фізико-технологічних засад створення матеріалів-сорбентів водню на основі титану з підвищеною водневою ємністю та прискореною кінетикою сорбції-десорбції водню шляхом оптимізації їх хімічного та фазового складу і мікроструктури.

Анотеза повною мірою відповідає змісту та основним положенням дисертації, а робота загалом повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567; її зміст відповідає паспорту спеціальності 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів, а автор дисертації – Дехтяренко Володимир Анатолійович, заслуговує присудження науковою ступеня доктора технічних наук за відповідною спеціальністю.

Офіційний опонент,  
заступник директора ІПМ НАН України  
з наукової роботи, д.т.н., проф.



Г. А. Баглюк