

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертационной работе

Дышлюк Марии Александровны

«Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах

внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот»,

представленной к защите на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности:

05.16.09 – Материаловедение (в металлургии)

Диссертационная работа Дышлюк М.А. посвящена исследованию особенностей калориметрических эффектов и выделению общих закономерностей при структурно-фазовых превращениях в быстрозакаленных сплавах до и после насыщения водородом, порошке гидрида титана, сплавах металлов V группы с водородом, а также промышленных сталях до и после цементации и азотирования.

Актуальность темы

Применение современных высокочувствительных методов термического анализа для исследования и локализации структурно-фазовых превращений позволяет скорректировать давно известные результаты и получить новую ранее неизвестную информацию. Одним из таких методов является дифференциальная сканирующая калориметрия, являющаяся основным методом исследования в диссертационной работе М.А. Дышлюк. Данный метод позволяет проводить измерения в широком диапазоне температур, оценивать энтальпию и энтропию фазового перехода, регистрировать изменения массы образца при нагреве метастабильных сплавов, в том числе и сплавов системы металл-водород, а также не имеет жестких требований к геометрии образцов. Именно поэтому, использование данного метода для исследования таких «капризных» образцов, как сплавы с водородом, носит особенную актуальность для альтернативной энергетики. Благодаря появлению данного метода, появилась возможность

изучения структурно-фазовых превращений цементованных и азотированных слоев, что ранее было невозможным. Цементация и азотирование конструкционных сталей широко применяется при изготовлении деталей авиационной и добывающей промышленности. Исследование таких превращений позволяет корректировать и отрабатывать режимы химико-термической обработки.

Поэтому, диссертационная работа М.А. Дышлюк, посвященная исследованию достаточно малоизученных материалов и сплавов методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрией, является необходимым и актуальным.

Анализ содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов по работе, библиографического списка (138 источников) и двух приложений. Общий объем работы 154 страницы, в том числе 109 рисунков и 2 таблицы. Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ, основные результаты опубликованы в печати. Текст автореферата и публикаций достаточно полно отражает содержание диссертации.

Вводная часть (стр. 5 – 12) содержит результаты анализа проблемы, постановку цели и задачи, определяет объект исследования, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, апробацию результатов, публикации и положения, выносимые на защиту.

В первой главе (стр. 13 – 19) приведен аналитический обзор научной литературы по теме диссертационной работы. Рассмотрены плюсы и минусы приборов работающих по DSC и DTA методу. Проанализированы работы, связанные с применением DSC метода в аморфных быстрозакаленных сплавах. Выделяется отсутствие исследований методом DSC при введении водорода в данные сплавы.

Вторая глава (стр. 20 – 25) посвящена описанию методик, применяемых при проведении диссертационного исследования для раскрытия поставленных задач. Подробно представлены материалы и объекты исследования. Описана установка и режимы для наводороживания образцов. Режимы для химико-термической обработки сталей 12Х2Н4А, 20Х3МВФ и 38Х2МЮА. Представлены режимы съемки и методика обработки данных при дифференциальной сканирующей калориметрии. Так же для исследования материалов применялись: рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, электронно-микроскопические исследования, металлографические исследования, определения химического состава.

В третьей главе (стр. 26 – 54) приведены результаты научных исследований по определению влияния водорода на фазовые превращения и закономерности расстеклования в быстрозакаленных аморфных сплавах на основе TiNiCu-TiNiCuHf.

Показано, что при введении водорода в $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ одностадийное мартенситное превращение заменяется двухстадийным, понижается температура пика максимальной скорости мартенситного превращения с 63 до 60°C. Кроме того, температуры начала и окончания мартенситного превращения также понижаются.

С помощью атомно-силовой микроскопией изучена поверхность сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до и после насыщения водородом. На поверхности видны два участка с различным рельефом - это лакуны и тонкие вытянутые игольчатые образования (автор предполагает, что это "замороженные" центры кристаллизации). При насыщении водородом сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ происходит уменьшение на один – два порядка размеров кристаллов и рост числа таких образований.

Введение гафния ($Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}Hf_{10}$) приводит к увеличению экзотермических пиков в районе температур кристаллизации. При введении водорода данный сплав ведет себя аналогично сплаву $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, однако обнаруженный высокотемпературный эндотермический процесс носит более сложный мультиплетный характер.

В четвертой главе (стр. 55 - 73) проведены исследования фазовых превращений, протекающих при нагреве порошка гидрида титана. Показано, что обнаруженный эндотермический пик при расстекловании гидрида титана протекает в три этапа при котором происходит дискретный переход от одной модификации гидрида титана - с высоким содержанием водорода, к другой модификации - с низким содержанием водорода. В результате исследований автором была предложена последовательность стадий разложения гидрида титана: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha = \alpha Ti + \uparrow H$, где $1 < x < 2,0$. Таким образом, сравнивая пик диссоциации гидрида титана с эндотермическим пиком, разложения гидридных фаз в быстрозакаленных сплавах с водородом можно выделить некоторые общие закономерности: многостадийность процесса декомпозиции и эвакуацию водорода приблизительно в одном и том же температурном интервале.

В пятой главе (стр. 74 - 95) для расширения знаний о взаимодействии водорода с металлами представлены результаты исследования калориметрических эффектов в соединениях металл-водород на основе переходных металлов V группы (V, Nb, Ta). При нагреве сплавов металлов V группы с водородом зарегистрированы два калориметрических эффекта: низкотемпературный при температурах до 200 °С и высокотемпературный в интервале температур 400 – 700°С. Оба эффекта носят черты фазового перехода I рода. Низкотемпературные эффекты объяснены образованием концентрационных флуктуаций вблизи линий растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода в этих металлах. Высокотемпературный эффект сопровождается потерей массы образца и обусловлен перестройкой частично упорядоченной по водороду структуры квазиоднородного твердого раствора в полностью разупорядоченную по водороду α - фазу, с последующим выходом водорода из образца.

В шестой главе (стр. 96 - 133) приведены исследования калориметрических эффектов при термоциклировании в межкритическом температурном интервале (МКТИ) конструкционных сталей до и после цементации и азотирования. Получены критические точки нагрева и охлаждения для сталей 12Х2Н4А, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА. Показано двухступенчатое прямое и обратное перлитное превращение, присущее только легированным низкоуглеродистым сталям. При цементации и азотировании сталей значительно искажаются калориметрические эффекты как по температуре, так и по величине тепловых эффектов, которые не вполне соответствуют привычным представлениям о структурно-фазовых превращениях при нагреве и охлаждении данных легированных сталей в МКТИ.

В выводах (стр.134 – 136) автором сформулированы основные выводы по работе. Выводы достаточно аргументированы и полностью отражают основные научные достижения автора.

В приложениях (стр. 153 – 154) приведен акт о применении результатов при внедрении и запуске нового оборудования химико-термической обработки в АО «Редуктор-ПМ», а также справка о внедрении в учебный процесс.

Научная новизна диссертационной работы М.А. Дышлюк:

1. Доказано образование гидридных фаз при введении водорода в аморфные сплавы, установлены температурные интервалы и тепловые эффекты при их диссоциации в двухкомпонентной матрице. Экспериментально показано формирование наноразмерной структуры при кристаллизации аморфных сплавов с водородом.

2. Определены и локализованы тепловые эффекты в некоторых металлгидридах и предложены механизмы их декомпозиции в среде низкого парциального давления водорода.

3. Локализованы области регистрации тепловых эффектов при выделении гидридной фазы из твердого раствора и при обратном процессе ее растворения в сплавах металлов V группы (Nb, Ta) с водородом. В данных сплавах обнаружены

ранее неизвестные высокотемпературные калориметрические эффекты, обусловленные эвакуацией водорода из образца.

4. Осуществлено прецизионное определение калориметрических эффектов и критических точек при нагреве и охлаждении доэвтектоидных низкоуглеродистых легированных сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА.

5. Впервые исследованы калориметрические эффекты в цементованном слое сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и азотированном слое стали 38Х2МЮА.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы:

1. Расширены представления о влиянии водорода на особенности фазовых трансформаций в аморфных и кристаллических многокомпонентных сплавах.

2. Экспериментально показано влияние водорода на формирование ультрамелкодисперсной (наноразмерной) структуры при кристаллизации аморфных сплавов, а также варьирование температуры мартенситного превращения в некотором температурном интервале.

3. Предложена новая последовательность этапов термической декомпозиции дигидридных соединений в среде с низкого парциального давления водорода.

4. Обнаружены высокотемпературные эффекты в сплавах V группы – Н, обусловленные выходом водорода из материала.

5. Зафиксированы особенности калориметрических эффектов, проявляющиеся только в легированных низкоуглеродистых конструкционных сталях. Внесены рекомендации в технологическое производство с учетом взаимодействия углерода при цементации и азота при азотировании в сталях.

Достоверность обеспечивается корректностью постановки решаемых задач, применением комплекса современных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных, повторяемостью основных выявленных закономерностей.

Замечания по диссертационной работе:

1. При построении графиков зависимости DSC(T) не указаны доверительные интервалы, при этом автор утверждает (стр. 23), что для статистических данных были проведены калориметрические исследования не менее пяти образцов каждого объекта исследования.

2. Автор не указывает в каком исходном состоянии (структура, режим термической обработки и т.д.) брались для исследования стали 12Х2Н4А, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА.

3. Не указаны режимы термической обработки сталей 12Х2Н4А, 20Х3МВФА после цементации, автор охарактеризовал термическую обработку, как высокий отпуск при этом не указал температуру отпуска, время выдержки и охлаждающую среду.

4. Автор не указывает в каком состоянии находились так называемые "стандартные стали" (сталь 10, сталь 20, сталь 40 и У12), используемые для сравнения зависимостей DSC(T).

Указанные недостатки не снижают научной ценности представленной диссертационной работы.

Соответствие диссертационной работы указанной специальности

Диссертационная работа М.А. Дышлюк по полноте и содержанию представленного материала соответствует паспорту научной специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии):

пункту 1 – «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий»,

пункту 2 – «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах»,

пункту 6 – «Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях».

Заключение

Диссертация М.А. Дышлюк «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» соответствует паспорту специальности 05.16.09 и является завершенной научно-квалификационной работой, которая вносит значительный вклад в понимание процессов поведения водорода в многофазных системах, что необходимо для применения данных сплавов. Исследования калориметрических эффектов в цементованном и азотированном слоях сталей позволяет понять процессы, происходящие при нагреве в процессе термической обработки сталей, что необходимо для правильного назначения режимов химико-термической и окончательной термической обработок. Результаты проведенных исследований показали общие закономерности структурно-фазовых превращений в твердых растворах и присутствующих в них фаз внедрения. Таким образом, автор показал «универсальность» системы металл-водород для исследования структурно-фазовых превращений благодаря высокой диффузионной подвижности атомов водорода, которая превышает диффузионную подвижность атомов углерода или азота в сплавах на основе железа. Обобщающим выводом является достаточно широкая применимость метода DSC, которая позволяет обнаружить и исследовать «in situ» ранее неизвестные особенности и закономерности структурно-фазовых превращений.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Дышлюк Мария Александровна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии).

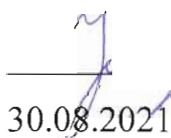
Официальный оппонент, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Материаловедение, технологии материалов и термическая обработка металлов», образовательно-научного института физико-химических технологий и материаловедения, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
<https://www.nntu.ru/>

Адрес: 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24, корп. 1


Телефон: +7(831) 436-63-07, +7 (831) 436-43-40

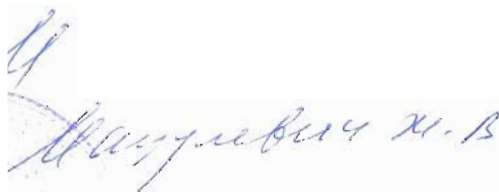
E-mail: mkchegurov@mail.ru

Наименование научных специальности, по которой была защищена кандидатская диссертация: 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов.

 _____ Чегуров Михаил Константинович
30.08.2021

Подпись Чегурова М.К. заверяю


директор ИФХТ и И


Маурович М.В.