

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Дышлюк Марии Александровны «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (в металлургии)

1 Актуальность темы диссертационной работы. Развитие представлений о структуре материалов, применяемых в промышленности и приборостроении, создает возможность для понимания происходящих в них процессов и способствует осознанному управлению их эксплуатационными свойствами. Одним из основных способов оптимизации эксплуатационных характеристик являются термические обработки, температуры которых существенно различны для разных материалов. Тем не менее, в большинстве случаев они способствуют структурным и фазовым превращениям, оказывающим влияние на их физические свойства. Большое значение для оптимизации эксплуатационных характеристик имеют структурные исследования не только кристаллических, но и аморфных материалов, которые находят все большее применение в современных технических устройствах. Ленты быстрозакаленных сплавов уже в исходном состоянии обладают существенной неоднородностью свойств не только по длине и ширине, но и по толщине ленты вследствие наличия градиентов температуры в этих направлениях при ее изготовлении. Кристаллизация свободной поверхности ленты начинается при существенно меньших температурах нежели контактной. Сравнительно низкие температуры отжига этих материалов позволяют проводить термообработку на воздухе без видимого окисления поверхности. Однако поверхности лент быстрозакаленных сплавов активно взаимодействуют в находящемся в воздухе водяным паром. При этом происходит окисление и гидрирование поверхности ленты, оказывающее влияние на физические свойства этих материалов. Материалы с введенным в них водородом являются аккумуляторами водорода и катализаторами различных процессов. Изучение формирования структур в содержащих водород кристаллических и аморфных материалах способствует пониманию механизмов влияния различных факторов на физические характеристики и является весьма важной задачей с научной и практической точек зрения. Поэтому тема диссертации Дышлюк М.А., несомненно, актуальна.

В качестве основного метода исследований автор использует метод дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения, позволяющий 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 и не предъявляющий жестких требований к геометрии образцов. Этот метод дополняется использованием рентгеноструктурного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии.

2 Содержания диссертации. Диссертация содержит введение, шесть глав, выводы, библиографический список из 138 наименований и два приложения, содержащие акт и справку об использовании результатов диссертационной работы при внедрении и запуске нового оборудования химико-термической обработки в АО «Редуктор-ПМ» и проведении занятий по спецпрактикуму «Термоактивационные параметры фазовых превращений в твердых телах» в ПГНИУ.

Во введении содержится анализ ситуации на момент начала работы, обоснование актуальности темы диссертации, формулируются основные цели и задачи исследования и суммируются основные научные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

В первой главе представлены обзор литературы по теме диссертации и обоснование выбранного метода дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения в качестве основного метода исследований.

Вторая глава содержит информацию об объектах и методах исследования, используемых при выполнении диссертационной работы. Эффективность использования выбранных методов исследования подтверждается результатами диссертационной работы.

В третьей главе содержатся результаты исследования и анализ характеризующих фазовые превращения экзо- и эндотермических эффектов, обусловленных введением и эвакуацией водорода в быстрозакаленные аморфные сплавы TiNiCu – TiNiCuHf в диапазоне температур до 750 °С. Показано, что в интервале температур 450 – 500°С введение водорода приводит к появлению дополнительного экзотермического пика, который обусловлен многоступенчатым характером кристаллизации гидридных фаз, подтвержденных методом рентгеноструктурного анализа. Наблюдаемый эндотермический эффект при температурах 570 – 680°С и сложная структура эндотермического пика, сопровождаемая уменьшением массы образца с введенным в него водородом, находит объяснение в рамках декомпозиции различных гидридных и гидридоподобных фаз с разными температурами разложения и эвакуацией водорода. С течением времени (на протяжении 6 лет) при нахождении образцов с введенным в них водородом при комнатной температуре имеет место некоторое снижение концентрации содержащегося в них водорода, тем не менее, не наблюдается полного выхода водорода из сплава. Это подтверждается сохранением расщепления экзотермического пика при их нагревании и некоторым уменьшением количества выделившейся теплоты. В содержащих водород аморфных сплавах после их кристаллизации сосуществуют в кристаллической матрице гидридные образования и твердый раствор внедрения.

Четвертая глава посвящена исследованию фазовых превращений, протекающих при нагреве кристаллического порошка гидрида титана с целью определения природы высокотемпературного эндотермического пика, зафиксированного в быстрозакаленных сплавах с введенным в них водородом. Обнаружены общие закономерности пика разложения гидрида титана с эндотермическим пиком, зафиксированным при нагреве быстрозакаленных сплавов с введенным в них водородом: многостадийность процесса декомпозиции (три сменяющих друг друга этапа, расположенных в близких температурных интервалах), уменьшение массы образца, связанное с эвакуацией водорода примерно в том же температурном интервале. Трехступенчатая декомпозиция находит объяснение в рамках дискретного перехода от одной модификации гидрида титана - с высоким содержанием водорода, к другой модификации - с низким содержанием водорода. В результате исследований автором предложена последовательность стадий разложения гидрида титана.

В пятой главе диссертации с целью развития представлений о взаимодействии водорода с металлами представлены результаты исследования калориметрических эффектов в соединениях металл-водород на основе переходных металлов V группы (V, Nb, Ta). Показано, что при нагревании образцов соединений металл – водород наблюдаются два эндотермических эффекта в разных температурных интервалах, которые соответствуют фазовым переходам I рода. Низкотемпературный эффект наблюдается в интервале 30 – 200°С, и обладает температурным гистерезисом. При сравнительно низком содержании водорода (11%) пик имеет простой вид и описывается одноступенчатым превращением. Увеличение содержания водорода до 22% способствует усложнению структуры пика и соответствует двухстадийному превращению. Наблюдаемые в этих соединениях низкотемпературные калориметрические эффекты находят объяснение образованием концентрационных флуктуаций вблизи линий растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода. Высокотемпературный эндотермический пик при 400 – 700 °С сопровождается уменьшением массы образца, может иметь мультиплетную структуру и может быть связан с переходом частично упорядоченных по водороду структур

квазиоднородного твердого раствора в полностью неупорядоченную по водороду α - фазу и эвакуацией водорода.

Шестая глава содержит результаты исследования калориметрических эффектов при термоциклировании конструкционной стали. Показано, что аналогично содержащим водород системам наблюдаемые при нагревании (охлаждении) высокотемпературные эндотермические (экзотермические) пики имеют, в основном, сложную структуру и соответствуют фазовым переходам I рода. При этом, например, при нагреве в азотированной стали наблюдается потеря массы, связанная с выходом азота из стали. Важным результатом исследований, представленных в этом разделе работы, является прецизионное определение критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении различных сталей, которое способствовало оптимизации процессов химико-термической обработки и решению некоторых задач при цементации и азотировании сталей в АО «Редуктор-ПМ».

В выводах подведены итоги, отражающие достижение цели исследований и решения поставленных задач, сформулированы основные положения по результатам проведенных исследований.

3 Научная новизна диссертационной работы М.А. Дышлок заключается в следующем.

Проведено систематическое исследование влияния водорода на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах TiNiCu – TiNiCuHf. Установлены: аналогия формирования гидридных фаз при введении водорода в аморфные сплавы и тепловых эффектов при их диссоциации в двухкомпонентной матрице; усложнение характера кристаллизации при насыщении сплавов водородом; сосуществование в содержащих водород аморфных сплавах после их кристаллизации в кристаллической матрице гидридных образований и твердого раствора внедрения.

На основании результатов исследования фазовых превращений, протекающих при нагреве кристаллического порошка гидрида титана в близких температурных интервалах обнаружена аналогия структуры эндотермических пиков с соответствующими пиками аморфных сплавов с введенным в них водородом: многостадийность процесса декомпозиции и уменьшение массы образца вследствие эвакуации водорода. Автором предложена последовательность стадий разложения гидрида титана.

В соединениях металл-водород на основе переходных металлов V группы (V, Nb, Ta) обнаружены высокотемпературные калориметрические эффекты, сопровождающиеся уменьшением массы образца. Показано, что высокотемпературный эндотермический пик может иметь мультиплетную структуру и находит объяснение в рамках перехода частично упорядоченных по водороду структур квазиоднородного твердого раствора в полностью неупорядоченную по водороду α - фазу и эвакуацией водорода.

Показано, что структура высокотемпературных эндотермических (экзотермических) пиков наблюдаемых при нагревании (охлаждении) конструкционных сталей, в основном, сложная, и также соответствует фазовым переходам I рода; наблюдаемая при нагреве в азотированной стали потеря массы образца связана с выходом азота из стали.

4 Теоретическая и практическая значимость результатов работы:

Рецензируемая работа существенно расширяет представления о влиянии водорода на особенности фазовых трансформаций в аморфных и кристаллических многокомпонентных сплавах. Обнаруженные высокотемпературные эффекты в соединениях металл-водород на основе переходных металлов V группы, обусловленные выходом водорода из материала и предложенная автором новая последовательность этапов термической декомпозиции дигидридных соединений в среде с низким парциальным давлением водорода способствует пониманию процессов, происходящих при термических обработках материалов, широко используемых в научных и практических целях.

Важным научно-практическим результатом является прецизионное определение критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении различных конструкционных сталей, на основании которого внесены рекомендации в технологическое производство с учетом взаимодействия углерода при цементации и азота при азотировании сталей.

5 Обоснование и достоверность основных положений, выносимых на защиту, результатов и выводов подтверждается их многократной воспроизводимостью и непротиворечивостью результатам других исследований. Представленные в работе результаты получены с помощью современных средств измерений с использованием соответствующего программного обеспечения.

По результатам представленных в диссертации исследований опубликованы 23 научные работы, в том числе 7 научных статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 1 статья в издании, индексируемом в Scopus, 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

6 Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

Содержание автореферата соответствует основному содержанию диссертации. Он содержит все основные научные положения, изложенные в диссертационной работе.

7 Замечания

Диссертационная работа хорошо написана и оформлена, она характеризуется глубоким и полным охватом темы исследования, однако не свободна от редакционных погрешностей. К ним относятся опечатки, неизбежные при написании объемных работ, неудачные термины, отсутствие расшифровки некоторых обозначений. Помимо этого, можно высказать следующие замечания.

1. При обсуждении результатов исследования аморфного быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ методом рентгеноструктурного анализа с обеих сторон ленты утверждается, что контактная сторона ленты остается аморфная, даже после насыщения водородом (с. 31). Во-первых, непонятно о каком состоянии ленты идет речь, и это утверждение не подтверждено дифрактограммами. Во-вторых, если речь идет о закаленном состоянии, непонятно почему лента должна кристаллизоваться после насыщения водородом без какой-либо термообработки?
2. В диссертационной работе для свободной поверхности ленты представлены результаты исследования вида поверхности ленты быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ методом атомно-силовой микроскопии в исходном состоянии, после кристаллизации и после введения водорода. Безусловно, эти результаты очень интересны, тем не менее, очень не хватает аналогичных результатов исследования для контактной поверхности.
3. Обсуждая результаты исследований высокотемпературного эндотермического эффекта, наблюдаемого в соединениях элементов пятой группы с водородом, облегчение эвакуации водорода при нагревании на воздухе автор связывает со спонтанным повышением водородопроницаемости окисных пленок, запирающих водород в сплаве после его наводороживания, опираясь на работы других исследователей. К сожалению, не раскрывается механизм влияния оксидных пленок на скорость выхода водорода из металла.

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают ценности представленной работы.

8 Соответствие диссертационной работы паспорту специальности

Диссертационная работа «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» 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».

9 Заключение


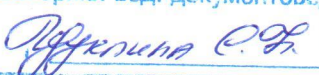
Переходя к оценке диссертационной работы, необходимо отметить следующее. Работа актуальна. В ней убедительно продемонстрирована возможность метода дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения для исследования структурных изменений в результате фазовых переходов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот. Она вносит вклад в решение достаточно важной проблемы, касающейся поведения водорода в двухфазной среде: твердый раствор водорода - гидридная фаза в аморфных и кристаллических материалах. Работа содержит новые интересные результаты, которые расширяют представления о поведении водорода в исследуемых материалах: образовании гидридоподобных фаз, их деструкции при нагревании и последующей эвакуации водорода. Основные результаты работы, безусловно, достоверны, поскольку они получены с привлечением современных методов исследования, обладают повторяемостью, способствуют установлению аналогии между фазовыми переходами в различных материалах и не противоречат результатам других исследователей. Результаты, полученные в ходе исследования, касающиеся особенностей калориметрических эффектов в легированных низкоуглеродистых конструкционных сталях, представляют прикладной интерес и используются в АО «Редуктор-ПМ».

Диссертационная работа «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» отвечает требованиям, установленным п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013г. (ред. От 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор, Дышлюк Мария Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии).

Официальный оппонент,
профессор департамента
фундаментальной и прикладной физики
института естественных наук
математики УрФУ,
доктор физ.-мат. наук

1 сентября 2021 г.

Н.А. Скулкина

Подпись 
Заверено: вед. документовед.


Скулкина Надежда Александровна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», департамент фундаментальной и прикладной физики института естественных наук и математики.

Адрес: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, дом 51

Телефон: +79122145646

E-mail: nadezhda_skulkina@yandex.ru; nadezhda.skulkina@urfu.ru

Наименование научных специальностей, по которым была защищена диссертация: 01.04.11
- Физика магнитных явлений (кандидатская и докторская)