

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

**Заключение диссертационного совета Д ПНИПУ.05.06
по диссертации Дышлюк Марии Александровны
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Диссертация «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии) принята к защите 20 июля 2021 года (протокол заседания № 2) диссертационным советом Д ПНИПУ.05.06, созданным по приказу ректора Пермского национального исследовательского политехнического университета от «01» октября 2019 г. № 70-О в рамках реализации предоставленных ПНИПУ прав, предусмотренных абзацами вторым – четвертым пункта 3.1 статьи 4 Федерального закона от 23 августа 1996 г. № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» на основании распоряжения Правительства Российской Федерации от 23 августа 2017 г. № 1792-р.

Диссертация выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, на кафедре «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук (01.04.07), профессор Спивак Лев Волькович, профессор кафедры «Нанотехнологий и микросистемной техники» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

1 Скулкина Надежда Александровна, доктор физико-математических наук (01.04.11 – Физика магнитных явлений), профессор, старший научный сотрудник департамента фундаментальной и прикладной физики института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени

первого Президента России Б.Н. Ельцина» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации,

2 Чегуров Михаил Константинович, кандидат технических наук (05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов), доцент, доцент кафедры «Материаловедения, технологии материалов и термической обработки металлов» образовательно-научного института физико-химических технологий и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, г. Ижевск, в своем положительном заключении указала, что диссертация удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 имеет внутренне единство и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных лично автором исследований, обладающих научной новизной, содержится решение актуальной задачи взаимодействия водорода с материалами (образования и разложения в них гидридоподобных фаз) (отзыв ведущей организации утвержден директором ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», д-ром ф.-м. наук, профессором Альесом Михаилом Юрьевичем, обсужден и принят на научном семинаре Научного центра металлургической физики и материаловедения ФГБУН «УдмФИЦ УрО РАН» и подписан руководителем Научного центра металлургической физики и материаловедения (НЦ МФМ), д-ром ф.-м. наук Ладьяновым Владимиром Ивановичем и ученым секретарем НЦ МФМ, канд. ф.-м. наук Стерховой Ириной Валентиновной).

По теме диссертации соискателем опубликовано 23 научных статьи, в том числе 8 работ – в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени, и приравненных к ним, из них 1 статья – в издании, индексируемых в международной базе цитирования Scopus. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем научных трудах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Низкотемпературные калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Та-Н // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. - № 2. – С. 24-29. (ВАК). *В статье соискателем представлен анализ и подробное объяснение природы низкотемпературных эффектов, обнаруженных при нагреве проволочных образцов танталовой проволоки с введенным в них электролитическим способом водородом.*

2. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Высокотемпературные калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Та-Н // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. - № 2. – С. 30-34 (ВАК). *В публикации соискателем проанализированы полученные результаты калориметрических исследований при нагреве проволочных образцов танталовой проволоки с введенным в них электролитическим способом водородом. Предложено объяснение появления высокотемпературных калориметрических эффектов, сопровождающихся выходом водорода из исследуемого образца.*

3. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., **Дышлюк М.А.** Общие закономерности термической декомпозиции дигидридов переходных металлов в среде с низким парциальным давлением водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2017. - № 1-3. – С. 46-60. (ВАК). *В работе соискателем показан мультиплетный характер термической диссоциации гидрида титана. Установлен дискретный характер процессов декомпозиции гидрида титана, а также предложена последовательность механизмов, протекающих при нагреве в среде с низким парциальным давлением водорода*

4. **Дышлюк М.А.**, Спивак Л.В., Симонов Ю.Н. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в стали 38Х2МЮА // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 20–25. (ВАК). *Соискателем приведен анализ результатов калориметрических эффектов в стали 38Х2МЮА в межкритическом интервале температур до и после азотирования. Показана потеря массы азотированного образца при высокотемпературном нагреве.*

5. L.V. Spivak, N.E. Shchepina, **M.A. Dyshluyk** General regularities of thermal decomposition of transition metal dihydrides in a medium with low hydrogen partial pressure // International Journal of Hydrogen Energy. - 2020. - Vol. 45, № 46. – P. 25075-25085. (Scopus). *В публикации соискателем показан характерный для всех гидридов дискретный трехступенчатый механизм декомпозиции.*

Продемонстрирована хорошая корреляция между ходом кривых дифференциальной сканирующей калориметрии и результатами термогравиметрии.

На диссертацию поступили положительные отзывы от: д.т.н. Матросова Ю.И., к.т.н. Вылежнева В.П. (г. Москва ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»); д.ф.-м.н. Зуева Л.Б. (г. Томск «ИФПМ СО РАН»); к.т.н. Панова Д.О. (г. Белгород ФГАОУ ВО «Белгородский национальный исследовательский университет»); к.ф.-м.н. Семеновой О.Р. (г. Пермь ФГАОУ ВО «ПГНИУ»); д.ф.-м.н. Кукушкина С.А. (г. Санкт-Петербург «ИПМаш РАН»); Богданова В.В. (г. Краснокамск ООО «Ионные технологии»); к.ф.-м.н. Кирчанова В.С. (г.Пермь ФГАОУ ВО «ПНИПУ»); Гусева А.Л. (г. Саров, «Институт водородной энергетики»).

В отзывах содержатся следующие замечания: не указана оценка предельной чувствительности метода DSC. На рисунке 3 представлена структура эндопика декомпозиции гидридоподобных фаз сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, который имеет трехступенчатую структуру. При этом соискатель упоминает о рентгеноструктурных исследованиях, но не приводит данных о составе обнаруженных фаз. Какие конкретно гидридоподобные фазы были обнаружены? На рисунке 4 показаны DSC-сигналы охлаждения кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, которые демонстрируют влияние легирования водородом на мартенситное превращение данного сплава. Из каких соображений соискатель связывает эффект снижения мартенситной точки с получением ультрамелкодисперсной структуры, а не с присутствием водорода в составе сплава? Каким образом оценивали размер структурных элементов в исследуемом сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$? Помимо этого, нужно пояснить каким образом обнаруженное изменение положения мартенситного интервала, позволяет расширить область применения такого сплава? В главе 4 предложена последовательность стадий разложения гидрида титана. На основании каких экспериментальных и литературных данных предложена именно такая последовательность? Проводились ли сравнения, полученных в главе 5 эффектов, с литературными данными (если таковые имеются)? Что лежит в основе применяемого соискателем критерия фазового превращения I рода по данным DSC (совпадение пиков DSC-сигнала и DDDSC-кривой)? Каким образом, полученные в главе 6, данные позволяют провести корректировку технологических процессов? Относительно слабо отражены последние достижения в области исследований аморфных сплавов. Отсутствие описания исходного состояния стальных образцов, используемых в работе. Хотелось бы пожелать соискателю шире раскрыть прикладные возможности работы на примере конкретных технических

решений. Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научной деятельностью и областью интересов, совпадающих с направлением диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

выявлены основные закономерности калориметрических эффектов при нагреве сплавов с водородом, заключающиеся в мультиплетном характере калориметрических эффектов и выходе водорода в одном температурном интервале;

установлен трехступенчатый механизм декомпозиции гидрида титана в среде с низким парциальным давлением водорода;

разработана рекомендация для корректировки технологического процесса химико-термической обработки, заключающаяся в снижении температуры закалки сталей и определении температуры деазотирования с целью уменьшения поверхностной ϵ -фазы;

доказано образование гидридоподобных фаз при введении водорода в аморфные сплавы и снижение роста кристаллов при расстекловании;

доказано, что применение метода DSC позволяет обнаружить и исследовать *in situ* неизвестные ранее особенности, такие как, многостадийный процесс кристаллизации и разложения гидридных фаз в материалах с водородом и мультиплетный характер прямого и обратного превращений в сталях, при структурно-фазовых превращениях в металлических сплавах различного состава.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **установлены** закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения, заключающиеся в многоступенчатости процессов и потере массы образца в одном и том же интервале температур;

определено влияние водорода на усложнение всех эндо- и экзопроцессов в аморфных и кристаллических многокомпонентных сплавах;

сформулированы закономерности калориметрических эффектов в межкритическом интервале температур в легированных низкоуглеродистых конструкционных сталях, заключающиеся в мультиплетном переходе в аустенит и обратно;

доказана перспективность применения системы металл-водород как модельной при исследовании структурно-фазовых превращений в твердых растворах и присутствующих в них фаз внедрения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены калориметрические эффекты и критические точки при нагреве и охлаждении доэвтектоидных низкоуглеродистых легированных сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА;

уточнены параметры термической и химико-термической обработок сталей и внесены **соответствующие** рекомендации в техпроцессы при прямом и обратном аустенитном превращениях в легированных низкоуглеродистых сталях;

выявлена новая последовательность этапов термической декомпозиции гидрида титана в среде низкого парциального давления водорода, которая открывает перспективы к прогнозированию свойств этого соединения для использования в водородной энергетике;

разработанные подходы и теоретические основы **внедрены** в учебный процесс на кафедре «Нанотехнологии и наносистемной техники» ФГАОУ ВО «ПГНИУ» при проведении занятий по спецпрактикуму «Термоактивационные параметры фазовых превращений в твердых телах».

Результаты диссертационного исследования Дышлюк М.А. рекомендуется использовать в теории и практике материаловедения в части структурно-фазовых превращений в металлических сплавах, при разработке и корректировке режимов термической обработки, а также водородной энергетике.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

- для экспериментальных работ использовалось современное сертифицированное оборудование с применением современных технических программ обработки данных;
- **установлена** многократная воспроизводимость результатов;
- **теория** построена на известных научных подходах и фактах;
- **установлено** соответствие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по направлению тематики исследования, полученные результаты не противоречат известным научным представлениям и выводам, опубликованным в печатных изданиях.

Личный вклад соискателя заключается в формулировке цели и задач, непосредственном проведении дифференциальной сканирующей калориметрии и подготовке образцов, обработке и трактовке полученных результатов исследований, а также сравнительном анализе закономерностей калориметрических эффектов в исследуемых материалах, интерпретации ключевых положений и выводов, подготовке публикаций по полученным результатам исследования.

На заседании 21 сентября 2021 года **диссертационный совет пришел к выводу** о том, что диссертация представляет собой законченную научно-

квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 09 января 2018 г. № 1-О: в ней содержатся научно обоснованные новые технические знания, особенности, решения и разработки в области структурно-фазовых превращений, протекающих в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот.

Работа вносит вклад в развитие раздела науки о теории фазовых превращений в металлургии.

На заседании «21» сентября 2021 г. диссертационный совет Д ПНИПУ.05.06 принял решение присудить Дышлоку Марии Александровне ученую степень кандидата технических наук (протокол заседания № 3).

При проведении открытого голосования, диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 13, против присуждения ученой степени – 0, воздержались – 0.


Председатель диссертационного
д-р техн. наук, доцент

д-ра Д ПНИПУ.05.06,

 /Оglesнева Светлана Аркадьевна/

Ученый секретарь диссертационного
канд. техн. наук

д-ра Д ПНИПУ.05.06,

 /Кульметьева Валентина Борисовна/

«21» сентября 2021 г.

