


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
Пермского национального
исследовательского
политехнического университета,
доктор технических наук,
профессор




Коротаев В.Н.

2021 г.

п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Диссертация Дышлок Марии Александровны «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» на кафедре «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов».

В период подготовки диссертации соискатель Дышлок Мария Александровна работала в лаборатории АО «Редуктор-ПМ» на должности ведущего инженера-исследователя.

В 2012 году окончила магистратуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» с присуждением степени магистра техники и технологии.

В 2017 году окончила аспирантуру заочной формы обучения в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в металлургии) (период обучения 01.11.2012 - 31.10.2017).

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор Спивак Лев Волькович, работает профессором на кафедре

«Нанотехнологии и наносистемной техники» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (основное место работы), на кафедре «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (по совместительству).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Представленная Дышлюк Марией Александровной диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой и посвящена исследованию методом высокочувствительной дифференциальной калориметрии фазовых превращений в некоторых быстрозакаленных аморфных сплавах до и после насыщения водородом, порошке гидрида титана, сплавах металлов Va группы с введенным электролитически водородом и некоторых промышленных сталях до и после цементации и азотирования.

1. Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации, заключается в следующем:

- сформулированы цель и задачи работы;
- проведено электролитическое насыщение образцов водородом для дальнейших калориметрических исследований;
- выполнены калориметрические исследования образцов;
- обнаружены особенности калориметрических эффектов при расстекловании и появление высокотемпературного эндотермического пика после введения водорода в быстрозакаленные аморфные сплавы;
- предложена методика регулирования температур мартенситного превращения в быстрозакаленных сплавах с эффектом памяти формы, что позволяет расширить область применения быстрозакаленных сплавов системы TiNiCu;
- предложен механизм декомпозиции порошка гидрида титана с последующей эвакуацией водорода из навески при нагреве;
- установлены общие закономерности проявления калориметрических эффектов в содержащих водород аморфных быстрозакаленных сплавах разного стехиометрического состава с декомпозицией гидрида титана и протеканием фазовых превращений при высоких температурах в металлах V группы с электролитически введенным водородом;
- рассчитаны тепловые эффекты, энтальпия и энтропия калориметрических эффектов при термоциклировании исследуемых образцов;

- установлены особенности и общие закономерности калориметрических эффектов при фазовых превращениях в углеродистых и легированных промышленных сталях;
- применены результаты исследования калориметрических эффектов, протекающих в цементованных и азотированных слоях сталей, для корректировки технологического процесса термической обработки.

2. Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

- установлено влияние водорода на фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNiCu-TiNiCuHf;
- доказано образование гидридных фаз при введении водорода в аморфные сплавы и установлены температурные интервалы и тепловые эффекты при их диссоциации в двухкомпонентной матрице;
- определены и локализованы тепловые эффекты в некоторых металлгидридах и предложены механизмы их декомпозиции в среде с низким парциальным давлением водорода;
- локализованы тепловые эффекты при выделении гидридной фазы из твердого раствора и при обратном процессе ее растворения в сплавах металлов Va группы-водород;
- обнаружены, ранее неизвестные высокотемпературные калориметрические эффекты, обусловленные выходом водорода из сплавов металлов Va группы-водород;
- осуществлено прецизионное определение методами DSC калориметрических эффектов и критических точек при нагреве и охлаждении доэвтектоидных низкоуглеродистых легированных сталей 12X2H4, 20X3MBFA и 38X2MЮA;
- впервые исследованы калориметрические эффекты в цементованном и азотированном слое сталей и установлено влияние углерода и азота и сохранение последующего этого влияния, даже после выхода азота из материала.

3. Степень достоверности результатов проведенных исследований результатов исследований и выводов подтверждается воспроизводимостью результатов, использованием современного сертифицированного исследовательского оборудования, хорошей согласованностью с данными, полученными другими исследователями.

4. Практическая значимость исследования состоит в:

- расширении и понимании влияния водорода на особенности фазовых превращений в аморфных быстрозакаленных многокомпонентных сплавах, следствием, которого предложена методика регулирования мартенситного превращения и расширения области применения;

- разработанной новой последовательности этапов термической декомпозиции дигидридных соединений в среде с низким парциальным давлением водорода;
- определении критических точек при нагреве и охлаждении доэвтектидных низкоуглеродистых легированных сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА, что позволило скорректировать химико-термическую и термическую обработку;
- на основе исследованных калориметрических эффектов в цементованном и азотированном слое были внесены рекомендации в технологический процесс термической обработки, что подтверждается актом внедрения АО «Редуктор-ПМ».

Результаты работы внедрены в образовательный процесс по Спецпрактикуму «Термоактивационные параметры фазовых превращений в твердых телах» на кафедре нанотехнологии и микросистемной техники в Пермском государственном национальном исследовательском университете.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем:

Содержание диссертационной работы Дышлюк М.А. (Куликовой М.А.) достаточно полно отражено в 23 работах, в том числе 7 работ опубликованы в ведущих рецензируемых научных изданиях, 1 – в издании, индексируемом в международной базе цитирования Scopus:

1. Спивак Л.В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А.В. Калориметрические эффекты при кристаллизации содержащих водород быстрозакаленных сплавов системы TiNiCuHf // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2011. - № 7. – С. 43-46 (**из перечня ВАК**) Объем статьи: 4 страницы, из них 1,5 стр. авторские.

В данной работе соискателем проведена обработка, полученных данных DSC анализа в виде графиков, а также подсчет тепловых эффектов.

2. Спивак Л.В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Калориметрические эффекты при термической диссоциации гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2011. - № 6. – С. 10-14 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 5 страниц, из них 2,5 стр. авторские

В статье соискателем проведено получение и обработка данных калориметрического анализа и последующее структурирование результатов.

3. Спивак Л. В., Щепина Н. Е., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Влияние среды нагрева на термическую декомпозицию гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2014. - № 2. – С. 35-38 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 4 страницы, из них 2,5 стр. авторские.

В статье соискателем проведена обработка результатов калориметрического анализа в виде графиков, подсчет тепловых эффектов при декомпозиции, а также изложение информации.

4. 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 (ISJAEE). – 2014. - № 2. – С. 24-29 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 6 страниц, из них 3 стр. авторские.

В работе соискателем проведены непосредственно сами эксперименты и последующая обработка результатов калориметрического анализа в виде графиков.

5. 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 (ISJAEE). – 2014. - № 2. – С. 30-34 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 5 страниц, из них 2,5 стр. авторские.

В работе соискателем проведены непосредственно сами эксперименты и последующая обработка результатов калориметрического анализа в виде графиков.

6. 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 (ISJAEE). – 2017. - № 1-3. – С. 46-60 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 15 страниц, из них 3 стр. авторские.

В работе соискателем получены и обработаны результаты калориметрического анализа по декомпозиции гидрида титана.

7. 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 (**из базы Scopus**). Объем статьи: 11 страниц, из них 2,5 стр. авторские.

В работе соискателем получены и обработаны результаты калориметрического анализа по декомпозиции гидрида титана.

8. **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 (**из перечня ВАК**). Объем статьи: 6 страниц, из них 5 стр. авторские.

В работе соискателем получены и обработаны результаты калориметрического анализа стали до и после азотирования, а также изложение полученных результатов.

9. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А. В. Влияние водорода на калориметрические эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi – TiCu // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: сб. ст. XII Российской конф., Екатеринбург, 12 – 16 сент. 2011г. – С.141 – 144.

10. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Калориметрические эффекты при кристаллизации содержащих водород сплавов системы TiNiCuHf // «КоМУ – 2011»: тез. докл. всерос. конф., Ижевск, 7 – 10 ноября 2011г. – С. 45 – 46.

11. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Стабильность структурного состояния сплавов TiNiCuHf после насыщения водородом // Инновационные технологии в машиностроении: сб. ст. международ. научно – практич. конф., Пермь, 24 – 25 мая 2012 г. – С. 89 – 94.

12. Спивак Л.В., Лунегов И.В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А. В. Структура поверхности сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: сб. ст., Санкт – Петербург, 10 – 12 апреля 2012г. – С.52 – 59.

13. Спивак Л.В., Сидоров Д.И., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А.В. Влияние водорода на кристаллизацию аморфного сплава Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0} // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: сб. ст., Санкт – Петербург, 10 – 12 апреля 2012г. – С.200 – 202.

14. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А. В. Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации аморфных сплавов на базе системы TiNiCu // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. - 2012.-№2.-С.69-71.

15. Спивак Л. В., Лунегов И. В., Сабиров А. А., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А. В. Структура поверхности сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ до и после расстеклования // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. - 2012.-№1.-С.82-84.

16. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Аномальные тепловые эффекты при нагреве стали 12Х2Н4А // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. - 2013.-№3.-С.68-70.

17. **Kulikova M. A.** (Dyshluyk M.A.), Spivak L. V. Nature of endothermic effect in rapid-quenched hydrogenous Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ alloy // Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности. – 2013. – Т.1- С.69-73.

18. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Влияние среды на термическую декомпозицию гидроксида титана // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. - 2014.-№3.-С.64-67.

19. Спивак Л. В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Общие закономерности калориметрических эффектов при нагреве сплавов металлов Va группы // «Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тез. VIII международной конференции памяти академика Г.В. Курдюмова», первая всероссийская молодежная школа «Структура и свойства перспективных материалов, Черногоровка, 27-31 октября 2014г. С. 166.

20. Спивак Л. В., Дышлюк М. А. Аномальные тепловые эффекты при нагреве сплавов V-N и Nb-N // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. - 2015.-№1.-С.64-68.

21. Дышлюк М.А., Спивак Л.В., Симонов Ю.Н. Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2019. №3. С.52-57

22. Спивак Л.В., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.) Калориметрические исследования фазовых превращений в цементуемых сталях // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении: сб. ст. 4-й научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию кафедры «Металловедение, технология термической и лазерной обработки металлов», Пермь, 23-27 сентября 2019 г. – С. 275.

23. Дышлюк М.А. Влияние азота на калориметрические эффекты в стали 38Х2МЮА // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. сборник тезисов докладов. XXV Уральская школа металловедов термистов, Екатеринбург, 3-7 февраля 2020-С.108-110

6. Соответствие содержания диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:

В представленной Дышлюк Марией Александровной диссертационной работе проведенные исследования показали, что применение метода высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) позволяет обнаружить и исследовать *in situ* неизвестные ранее особенности при структурно-фазовых превращениях в металлических сплавах различной этимологии. Область диссертационного исследования включает изучение фазовых превращений в системах, образующих растворы внедрения с водородом, углеродом и азотом, благодаря которым удалось расширить область применения быстрозакаленных материалов и скорректировать технологические процессы термической обработки сталей.

Указанная область исследования соответствует паспорту научной специальности 05.16.09 – Металловедение (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».

7. Диссертационная работа Дышлюк Марии Александровны отвечает требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013г.: автор Дышлюк Мария Александровна корректно ссылается в тексте диссертации на авторов и/или источники заимствования материалов, в том числе при использовании результатов научных работ, опубликованных лично или в соавторстве.

Диссертация «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот» Дышлюк Марии Александровны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии).

Заключение принято на заседании кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

«18» мая 2021г. (протокол № 29)

Присутствовало на заседании 10 чел. Результаты голосования: «за» – 10 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет.

Заведующий кафедрой
«Металловедение,
термическая и лазерная
обработка металлов»,
д.т.н., профессор _____

/Симонов Юрий Николаевич/

Секретарь кафедры
«Металловедение,
термическая и лазерная
обработка металлов» _____

/Некрасова Татьяна Витальевна/