

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Объединенного института высоких
температур РАН

Академик РАН



О.Ф. Петров

« 7 » февраля 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур РАН на диссертацию Задорожного Владислава Юрьевича на тему «Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном состоянии и композиционных материалов на их основе», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 – «Материаловедение».

Представленная на отзыв диссертационная работа состоит из введения, 10 глав, заключения и одного приложения, изложена на 325 страницах машинописного текста, включает 222 иллюстрации, 96 таблиц, библиографический список из 356 наименований.

Актуальность темы диссертационного исследования.

В настоящее время большое число исследований посвящено синтезу и изучению функциональных свойств наноструктурных и аморфных материалов, находящихся в неравновесном или метастабильном состоянии. В свою очередь, материалы, находящиеся в неравновесном состоянии интересны тем, что они кардинально отличаются по свойствам от своих равновесных аналогов. Наиболее эффективные методы получения

материалов в неравновесном состоянии, интенсивно развивающиеся в последние годы и позволяющие синтезировать материалы с высокими функциональными свойствами, обычно включают в себя использование экстремально высоких степеней деформации и скоростей закалки. Одними из таких методов является механохимический синтез и закалка из жидкого состояния. Именно эти методы были использованы в настоящей работе при синтезе неравновесных и наноструктурированных гидридообразующих сплавов, а также композиционных материалов для обратимого хранения водорода и его выделения из газовых смесей. Использование методов экстремального воздействия позволяет плавно управлять фазово-структурным состоянием гидридообразующих сплавов, одновременно влияя на водородную ёмкость и кинетику процессов гидрирования и дегидрирования. Кроме того, одним из результатов применения экстремальных методов воздействия является существенное расширение однофазных областей существования сплавов, обусловленное ростом взаимной растворимости компонентов в твердых растворах. В этой связи, понимание влияния методов экстремальных воздействий на изменение водородсорбционных характеристик при формировании гидридообразующих сплавов, находящихся в неравновесном состоянии, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Актуальной проблемой также является защита гидридообразующих материалов от влияния вредных примесей в водороде, в том числе с применением барьерных полимеров, а также формирование объёмных композиционных материалов для обратимого хранения водорода. Особый интерес представляет синтез сложнолегированных многокомпонентных сплавов, как аморфных, так и кристаллических, в том числе и так называемых «высокоэнтропийных», которые потенциально могут обладать хорошими водородсорбционными свойствами благодаря особенностям их кристаллического строения.

Диссертационная работа Задорожного Владислава Юрьевича посвящена решению всех вышеперечисленных актуальных вопросов.

Таким образом, **актуальность темы** диссертационной работы Задорожного Владислава Юрьевича, направленной на синтез гидридообразующих сплавов с помощью методов экстремального воздействия и последующее исследование влияния сформировавшихся неравновесных структур на физико-механические и водородсорбционные свойства, несомненна. Поэтому, можно полагать, что достижение положительных результатов в этом направлении исследований, с получением новых гидридообразующих материалов для компактного хранения и транспортировки водорода, а также его выделения из газовых смесей позволит стать им хорошей альтернативой уже используемым традиционным сплавам, находящимся в равновесном состоянии.

В разделе об актуальности также сформулирована цель работы и задачи, решаемые для ее достижения.

Анализ содержания работы и научных положений, выносимых на защиту.

Представленный материал автором изложен в десяти главах, в первой из которых осуществлена оценка современного состояния изучаемого вопроса. Во второй главе описаны материалы, лабораторные экспериментальные установки и методики проведения экспериментов.

На защиту автор выносит пять научных положений, обоснованных в диссертационной работе в главах с 3 по 10.

В первом научном положении рассматривается расчёт параметров массопереноса в процессе механохимической активации, теоретическое обоснование и практическое подтверждение температурно-временных условий, необходимых для формирования наноструктурных интерметаллических фаз. Также оценивается применимость твёрдофазного метода легирования бинарных интерметаллических соединений в неравновесном состоянии, обратимо взаимодействующих с водородом.

Во втором научном положении представлен принцип создания объёмно-пористых образцов на основе водородаккумулирующих сплавов,

выдерживающих многоцикловые нагрузки в процессе гидрирования и дегидрирования без потери целостности.

В третьем научном положении предложен способ получения капсулированных порошков интерметаллических соединений в полимерной оболочке для предотвращения пассивации в кислородсодержащих средах.

В четвёртом научном положении представлен новый принцип создания металл-полимерных мембранных композиционных материалов на основе гидридообразующих сплавов.

В пятом научном положении приведён термодинамический анализ условий формирования однофазных растворов на базе сложнолегированных многокомпонентных систем для создания новых типов сплавов-накопителей водорода.

Следует отметить, что материалы диссертации в основном изложены логично и корректно. Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, их достоверность сомнения не вызывает. Полученные результаты могут служить основанием для разработки способов синтеза нового класса металлических и композиционных материалов на основе гидридообразующих сплавов, эффективных для обратимого хранения водорода и его выделения из газовых смесей.

Научную новизну и практическую значимость диссертации Задорожного Владислава Юрьевича можно сформулировать следующим образом.

1) Установлен механизм, определяющий последовательность формирования фаз при механохимическом синтезе (МХС), который указывает на диффузионный характер фазообразования.

2) Показана возможность формирования методом МХС растворов с неравновесной концентрацией третьего компонента в интерметаллическом соединении (ИМС) TiFe , а также изучено влияние неравновесного состояния на водородсорбционные свойства.

3) Проведены термодинамические расчеты условий формирования однофазного состояния в многокомпонентных сложнолегированных системах. Впервые показано (экспериментально и теоретически), что вероятность формирования однофазного состояния в сложнолегированных многокомпонентных системах выше в тех сплавах, в которых бинарные энтальпии смешения близки к нулю.

4) Определены условия изготовления объёмно-пористых структур из порошков гидридообразующих сплавов, подвергнутых механической активации, а также металл-полимерных композитов на их основе, включая газоразделительные композиционные мембраны с гидридообразующими сплавами в качестве дисперсного наполнителя.

5) Предложен метод нанесения барьерных полимерных покрытий на порошки гидридообразующих сплавов, которые пропускают водород, но препятствуют проникновению кислорода и влаги, т.е. предотвращается пассивация порошков гидридообразующих сплавов компонентами воздуха и других газообразных сред.

Полученные в работе результаты содержат новые научные знания и значимы для более глубокого представления о закономерностях формирования соединений, находящихся в неравновесном состоянии и влияния такого состояния на водородсорбционные свойства.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации.

В работе получен ряд новых результатов, которые представляют интерес для специалистов и организаций, деятельность которых связана с производством материалов для обратимого хранения и транспортировки водорода, а также его выделения из газовых смесей. Такими организациями могут быть, например: ООО «Газохим Инжиниринг» (предприятие входящее в ГК «Ростех», г. Уфа), ООО «H₂ Чистая Энергетика» (г. Москва), ООО «Инэнерджи» (г. Москва), ГК «Росатом» (г. Москва), ООО «STEP транспортные решения» (г. Москва).

Публикации и апробация результатов работы.

По теме диссертации опубликовано 60 работ - в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и в изданиях, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, из них 30 - в изданиях квартиля Q1 по (WoS) и 10 патентов. Материалы диссертации докладывались на российских и международных конференциях.

Замечания по работе

1. В направлении получения объёмных консолидированных образцов на основе гидридообразующих сплавов, к сожалению, в диссертации нет сведений, касающихся циклической устойчивости таких образцов к многократным циклам гидрирования/дегидрирования. Были ли проведены исследования в этом направлении? Различаются ли водородсорбционные свойства образцов в виде объёмных компактов и порошков?
2. Насколько долговременную защиту обеспечивают полученные в работе мембранные материалы по СО и другим газам? Что следует предпринять для восстановления газопроницаемых характеристик наполнителя мембраны при отравлении его поверхности?
3. Есть ли заинтересованные организации, готовые апробировать и осуществить практическое внедрение разработанных в работе материалов для обратимого хранения, транспортировки и очистки водорода?

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не изменяют общее положительное впечатление от диссертационной работы Задорожного Владислава Юрьевича.

За время выполнения докторской диссертации соискатель Задорожный Владислав Юрьевич проделал большой объем работы, тщательно изучив закономерности получения неравновесных металлических соединений, а также композитов на их основе. Для определения свойств

приготовленных им материалов был использован широкий комплекс современных методов исследования (сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, анализ температуропроводности, анализ механических свойств и водородсорбционной ёмкости), сделаны теоретические расчёты параметров массопереноса, происходящих в условиях твердофазных химических реакций, а также проведены термодинамические расчеты условий формирования однофазного состояния в многокомпонентных системах. Результаты диссертационной работы можно использовать для получения материалов водородной энергетики в направлении хранения и транспортировки водорода, а также его выделения из газовых смесей. Такие материалы могли бы стать хорошей альтернативой уже широко используемым равновесным материалам, полученным традиционными высокотемпературными методами синтеза.

Диссертация Задорожного Владислава Юрьевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для материаловедения и энергетики, в ней также изложены научно обоснованные технологические решения и разработки.

Заключение по диссертационной работе.

По объему и уровню исследований, полученными научными результатами и их истолкованию, а также практической ценности, диссертация Задорожного Владислава Юрьевича «Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном состоянии и композиционных материалов на их основе» является законченной научно-исследовательской работой и по совокупности разработанных положений, выводов и рекомендаций соответствует требованиям пункта 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, а её автор, Задорожный Владислав Юрьевич,

заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение».

Аннотация отражает основное содержание работы.

Диссертация доложена и одобрена на заседании научного семинара ОИВТ РАН под руководством академика О.Ф. Петрова 31 января 2024 г. (протокол № 2) в качестве официального отзыва ведущей организации.

Зав. лаб. №13 ОИВТ РАН

к.ф.-м.н.



Д.О. Дуников

07 февраля 2024 г.