

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Черникова Дмитрия Романовича

на тему: «Получение взрывным прессованием порошковых материалов системы Ti-Fe с повышенной водородной емкостью», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

1. Актуальность работы

Гидридообразующие металлы и сплавы с полным основанием относят к числу многофункциональных материалов. Благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств они находят широкое применение при производстве постоянных магнитов (HDDR процесс), в электрохимических источниках тока (Ni-MH аккумуляторы), в системах очистки, хранения и компримирования водорода. Последние направления в связи с интенсивным развитием технологий водородной энергетики приобретают особую актуальность.

Характер взаимодействия с водородом металлгидридных материалов, а следовательно, и эффективность в конкретных технических устройствах, определяется не только их составом, но и способом получения. В последнее время особое внимание уделяется методам синтеза, обеспечивающим формирование неравновесных структуры и фазового состава, например, за счет высокоскоростного силового и термического воздействия. Одним из таких методов является обработка порошковых смесей взрывом с последующим реакционным спеканием, которой посвящена диссертационная работа Д.Р. Черникова. В качестве объекта исследования автором выбраны сплавы

системы титан-железо, сочетающие способность обратимо взаимодействовать с водородом в мягких условиях с доступностью базовых компонентов, и рассматриваемые в качестве одних из наиболее перспективных материалов для аккумулялирования водорода. Возможности целенаправленно влиять на свойства сплавов Ti-Fe для их адаптации к определенным условиям применения активно изучаются во многих исследовательских центрах в нашей стране и за рубежом. Учитывая востребованность данного научного и технологического направления, оригинальность предлагаемого в диссертации подхода к решению поставленных задач, работу Д.Р. Черникова можно оценить как безусловно актуальную.

2. Цель, новизна, обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Основной целью диссертационной работы Черникова Д. Р. являлось создание технологического процесса получения водород-аккумулирующих материалов системы Ti-Fe с повышенным содержанием титана с использованием взрывного нагружения порошковых смесей титана и железа на основе исследования основных закономерностей формирования их структуры и свойств при взрывном прессовании и последующей термической обработке. Взрывное нагружение порошков позволяет реализовать уровень давлений и температур, достаточный для получения состояния, близкого к монолитному с возможностью консолидации составляющих исходной порошковой смеси, что создает наиболее благоприятные условия для развития процессов химического взаимодействия между ними как на стадии прессования, так и при последующей термической обработке.

Для достижения поставленной цели соискателем успешно **решен ряд задач:** исследованы особенности формирования интерметаллидов в порошковых смесях Ti и Fe при взрывном прессовании; установлены общие закономерности формирования интерметаллидов в спрессованных взрывом порошковых материалах системы Ti-Fe при последующей термической

обработке; выявлено влияние исходного состава порошковых смесей на фазовый состав и структуру материалов системы Ti-Fe, полученных взрывным прессованием и последующей термической обработкой; определены водородсорбционные свойства полученных материалов и выявлены их оптимальные составы, обеспечивающие максимальные значения обратимой водородной емкости. Исследованы особенности поведения полученных материалов при электрохимическом гидрировании и гидрировании в атмосфере водорода, проведено сравнение их свойств со свойствами материалов на основе TiFe и LaNi₅, используемых в настоящее время для аккумуляции водорода.

Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке научных положений, направленных на раскрытие основных принципов получения водород-аккумулирующих материалов на основе метастабильных интерметаллидов системы Ti-Fe, общих закономерностей формирования их структуры при ударно-волновом нагружении и последующей термической обработке, обеспечивающих возможность создания материалов с повышенной обратимой водородной емкостью, не требующих активации.

Установлено, что в результате термической обработки в межкритическом интервале температур (при 1100°C) прессовок, полученных на режимах с деформацией частиц без струйных течений и состоящих из Ti и Fe, за счет контактного плавления, роста в жидкой фазе TiFe и Ti₂Fe, а также эвтектического превращения при охлаждении: $L \rightarrow \text{TiFe} + \beta\text{-Ti(Fe)}$ – исходные Ti и Fe полностью растворяются и формируются двух- (TiFe + Ti₂Fe) или трехфазные (TiFe + Ti₂Fe + $\beta\text{-Ti(Fe)}$) структуры.

Показано, что полученные многофазные материалы не требуют активации и имеют более высокую емкость при первичном гидрировании, чем TiFe.

Установлено, что повышенная водородная емкость интерметаллической фазы Ti₂Fe является обратимой только при общем содержании титана в составе материалов менее 67...67, 5 ат. %. Показано, что в этих условиях общий

уровень Ферми фаз материала превышает уровень Ферми изолированного Ti_2Fe , что обеспечивает повышение концентрации электронного газа в решетке последнего, повышении энтальпии и снижение термодинамической стабильности соответствующего гидрида, что, в свою очередь, делает возможным его распад при дегидрировании.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается использованием современных методов исследования и аппаратуры, включая стандартные и оригинальные методики: растровой электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного элементного микроанализа, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и электрохимического определения водород-аккумулирующих свойств полученных материалов.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 38 работах, из них 19 статей опубликованы в российских периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, и 3 статьи – в изданиях, индексируемых наукометрическими базами Scopus и WoS. Получено 2 патента РФ.

3. Структура, содержание и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы, приложения и содержит 159 страниц текста, логично построена и хорошо проиллюстрирована, её структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Список литературы из 152 наименований соответствует рассматриваемой проблеме и излишне не перегружен.

4. Практическая ценность работы

Практическая ценность работы заключается в том, что соискателем на основании полученных теоретических и экспериментальных результатов

разработан материал системы Ti-Fe для абсорбции и десорбции водорода (пат. РФ № 2793680, пат. РФ № 2830799) и технология его получения. Разработанная технология дает возможность реализовать преимущества присутствия в составе материала метастабильной интерметаллической фазы Ti_2Fe и обеспечивает повышение емкости первичного гидрирования и обратимой водородной емкости одновременно с устранением необходимости проведения активации материала. Практическая апробация результатов исследований проведена в ЦЗЛ «РУСАЛ Волгоград» и в АО «Гиредмет». Выполненные испытания позволяют признать материал перспективным для дальнейшего рассмотрения в качестве кандидата для систем водородной энергетики.

5. Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением апробированных методик экспериментальных исследований, использованием современного оборудования, программных пакетов, а также большим объемом выполненных экспериментов и совпадением полученных результатов с имеющимися данными других авторов.

6. Замечания и вопросы по работе:

1. В главе I представлено мало информации о фазе Ti_2Fe , особенностях ее структуры и возможности стабилизации кислородом. Дополнительное внимание следовало обратить на ее соответствие известной и общепринятой фазе Ti_4Fe_2O .
2. В тексте диссертации и автореферата для одной и той же фазы на основе Ti приписываются разные наименования (твердый раствор, интерметаллическое соединение) и обозначения: $\beta-Ti$ и Ti_4Fe . Здесь нужно однозначное и корректное обозначение.
3. Непонятен приведенный в работе термин "метастабильная диаграмма состояния". Диаграмма состояния всегда описывает термодинамически стабильное состояние, кроме того, метастабильное

состояние не может быть однозначно отображено на диаграмме, поскольку оно зависит от разных факторов. Какие именно параметры учитывались в работе при построении такой метастабильной диаграммы?

4. В работе не указано, каким методом определялось количественное содержание фаз, в том числе неметаллических включений. Какова погрешность использованного метода, и как она соотносится с точностью представленных в работе результатов? Соответствует ли состав и содержание неметаллических включений общему эндогенному (как написано в диссертации) количеству кислорода и азота в сплаве?

Указанные замечания не снижают общей положительной характеристики работы, её научной и практической ценности.

7. Заключение

Диссертационная работа Черникова Дмитрия Романовича на тему «Получение взрывным прессованием порошковых материалов системы Ti-Fe с повышенной водородной емкостью» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для материаловедения и энергетики.

Публикации автора в полной мере отражают его основные научные и практические достижения, а число публикаций и объем достаточно полно характеризуют защищаемую работу. Печатные труды автора, приводимые в диссертации и автореферате, опубликованы в научных изданиях, которые рекомендуются ВАК при Минобрнауки РФ, результаты работы апробированы на научных конференциях и семинарах в 2020-2025 годах.

Автореферат диссертации достаточно полно и правильно отражает основные положения диссертации.

В целом Черникова Д. Р. соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Черников Дмитрий Романович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Профессор кафедры
«Химической технологии и
новых материалов» ФГБОУ
ВО «МГУ имени М. В.
Ломоносова» доктор
химических наук, доцент


Клямкин Семен Нисонович
03.12.2025

Клямкин Семен Нисонович, Профессор кафедры «Химической технологии и новых материалов» ФГБОУ ВО «МГУ имени М. В. Ломоносова» доктор химических наук, доцент, научная специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела», 119234, г. Москва, ул. Ленинские Горы, дом 1, строение 11. Тел. +7-495-939-45-76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Подпись д.х.н., проф. С.Н. Клямкина удостоверяю



« 07 » ЛИСТОВ	Вх. № 08. СС-65-237 « 09 » 12 2025 г. ВолгГТУ
------------------	---

7 С отзывом ознакомлен
 Черников Д.Р.
09.12.2025г.