

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Саввотина Ивана Михайловича
на тему «Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf:
особенности взаимодействия с водородом»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»**

Диссертационная работа Саввотина Ивана Михайловича посвящена изучению процессов получения и изучения свойств многокомпонентных сплав, а также процессов, происходящих в них при взаимодействии с водородом. Тематика диссертационной работы является актуальной с точки зрения существенного усиления внимания к работам по водородной энергетике. Внимание к веществам, способным аккумулировать водород, связано с перспективами их практического использования в энергетике и современных технологиях. Важность изучения процессов взаимодействия водорода с металлами связана с процессами изменения параметров решетки соединений и фазовых переходах в них, что может очень значительно повлиять на их применение в технике. Наиболее ярким примером является т.н. «водородное охрупчивание», приводящее к механическому разрушению металлов.

Структура диссертации Саввотина И.М. традиционна. Она состоит из Введения, Обзора литературы по тематике диссертации, Экспериментальной части, в которой описываются детали получения образцов и их идентификации, а также методики и приборы для изучения свойств, Результатов и их обсуждения, Заключения и Списка литературных источников.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении взаимосвязи между составом, способом получения и поверхностной модификацией изученных сплавов в многокомпонентной системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf со способностью поглощения водорода и происходящими при этом изменениях в веществе.

Для получения образцов многокомпонентных сплавов использованы различные физические и химические методы: дуговая плавка, электронно-лучевая плавка с капельной экстракцией расплава, механохимический синтез и гидридно-кальциевый синтез.

Объекты исследования обозначены диссертантом как высокоэнтропийные сплавы, к которым относятся неупорядоченные твердые растворы с числом компонентов не менее 5 и с содержанием каждого не менее 5%. Изначально предполагалось, что с увеличением числа компонентов энтропия смешения многокомпонентных твердых растворов должна значительно возрастать, за счет чего будет происходить существенная стабилизация материала, однако однозначного экспериментального подтверждения соответствия этого названия величинам энтропии для сплавов не описано.

В диссертационной работе автор исследовал образцы сплавов состава $Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$, $Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.15}Hf_{0.15}$, $Ti_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.2}$, $Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}$, $Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Nb_{0.25}$, $Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$, полученных различными методами. Выбор объектов исследования диссертант обосновал тем, что их кристаллическая решетка относится к объемно-центрированным кубическим структурам и исключительно высокой водородопроницаемостью металлов 5 группы. Следует отметить, что в зависимости от метода получения, образцы представляли собой как слитки (электродуговая плавка), так и волокна (капельная экстракция расплава) и дисперсные вещества (механохимический синтез).

Диссертантом оценены величины энтальпий смешения с использованием модели Миедемы, которая была изначально разработана для регулярных твердых растворов в бинарных системах, показано, что максимальные значения достаточно невелики (менее 4 кДж/моль для парных подсистем и 2.5 кДж/моль для исследуемых сплавов) и сделан вывод о стабилизации за счет энтропийного фактора.

Диссертантом достаточно подробно изучены процессы гидрирования и дегидрирования высокоэнтропийных сплавов и связанных с этими процессами изменения в кристаллической структуре, что важно для целенаправленного создания материалов для водородной энергетики.

Использование диссертантом модифицирования поверхности полученных высокоэнтропийных сплавов палладиевым покрытием позволило исключить стадию активирования и значительно понизить температуру гидрирования. Важно, что такое покрытие не препятствует процессу дегидрирования. Это существенный результат, который показывает возможное направление создания водород-аккумулирующих материалов.

Интересными и важными представляются результаты калориметрического изучения процессов гидрирования-дегидрирования, которые позволили диссертанту предположить последовательность процессов при гидрировании и оценить параметры этих процессов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современных методик и оборудования, воспроизводимостью полученных данных и согласованием с известными данными по свойствам других водородпоглощающих материалов.

Заключение содержит основные итоги работы и рекомендации по возможному дальнейшему применению результатов. Выводы диссертации обоснованы, в них отражены результаты анализа взаимосвязи состава, способа получения, структуры и свойств изученных многокомпонентных сплавов.

Содержание Автореферата и Выводов полностью отвечает содержанию диссертационной рукописи.

Практическая значимость выполненного исследования заключается в возможности использования его результатов для выбора методов получения ВЭС, применения тонкослойных палладиевых покрытий на ОЦК ВЭС, что позволяет исключить стадию предварительной высокотемпературной активации перед гидрированием, а также возможностью использования одного из сплавов в качестве геттера водорода.

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы Саввотина И.М., опубликованы в 5 статьях, индексируемых в ведущих информационных платформах, 4 из которых – в журналах первого квартиля по Web of Science и Scopus. Они доложены и обсуждены на научных конференциях в России и за рубежом.

При прочтении рукописи диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания.

1. Согласно правилу Юм-Розери, твердые растворы в металлических системах образуются элементами близкими по атомному радиусу, имеющими один тип решетки и близкими в ряду электрохимических напряжений. Насколько изученные сплавы отвечают этому правилу?
2. При анализе энтальпий смешения парных подсистем явно видно, что системы с ванадием имеют отрицательные величины. С чем это может быть связано?
3. Ряд методов, использованных диссертантом для получения сплавов, приводит к получению вещества в неравновесном состоянии (например, метод капельной экстракции расплава, механохимический синтез). Проводилась ли отжиг образцов, полученных этими методами, перед РФА исследованием? Это важно, поскольку закаленные образцы и образцы с механическими напряжениями могут иметь иные свойства.
4. Рефлексы на дифрактограммах сплавов ВЭС₁-ВЭС₄ (рис.30), полученных одним методом, имеют различную форму. С чем может быть связано уширение рефлексов?
5. Необходимо пояснить, как определяли содержание фаз, приведенное в табл. 13, поскольку интенсивность рефлексов второй фазы (рис.38) крайне мала.
6. Складывается ощущение, что на рис. 38Б широкий рефлекс при $2\Theta=85^\circ$ относится не к фазе *Fm3m*, а к фазе *Ccsm*, как это указано на рис.38А, 38В, 38Г. Это необходимо уточнить.

7. Судя по приведенным в диссертации данным, сплав ВЭС 5 ($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$) состоял из двух фаз с одинаковой ОЦК структурой, но различным содержанием металлов (соотношение ОЦК-I:ОЦК-II = 70:30 (табл.14 диссертации)). Однако, судя по приведенной на рис. 47 дифрактограмме, соотношение интенсивностей рефлексов иное. Необходимо пояснить, как было определено соотношение фаз ОЦК-I : ОЦК-II.
8. В работе определены энергетические параметры процессов гидрирования для ряда высокоэнтропийных сплавов. Было бы желательно сопоставить их с величинами для известных дигидридов элементов, которые входят в ВЭС.

Технические замечания

9. На рис.35 диссертации не отмечены направления экзо- и эндотермических эффектов.
10. В тексте Автореферата отсутствует ссылка на рис.16.
11. В тексте диссертации и автореферата содержатся грамматические ошибки.

Указанные вопросы и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Саввотин Иван Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

ГАВРИЧЕВ Константин Сергеевич

Контактные данные:

тел.: 7(916)3306616, e-mail: gavrich@igic.ras.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Тел.: 7(495)9525782; e-mail: info@igic.ras.ru

Подпись сотрудника ИОНХ РАН Гавричева К.С..
удостоверяю: