

На правах рукописи

Бусурина Мария Леонидовна

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Me (Me = Co, Fe и Cu)

Специальность 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель **Сычев Александр Евгеньевич**
кандидат технических наук, заведующий лабораторией
физического материаловедения, ведущий научный сотрудник
ИСМАН

Официальные оппоненты **Рощупкин Дмитрий Валентинович**
доктор физико-математических наук, директор Института,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых
материалов Российской академии наук, г. Черноголовка

Амосов Александр Петрович
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий
кафедрой металловедения, порошковой металлургии,
наноматериалы, Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования Самарский
государственный технический университет, г. Самара

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования **«Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС»**,
г. Москва

Защита диссертации состоится « 8 » декабря 2021 года в 10.00 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской
академии наук (ИСМАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика
Осипьяна, д. 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/busurina.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика
Осипьяна, д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка и создание новых материалов с уникальными свойствами является одной из приоритетных задач материаловедения. Создание конструкционных материалов на основе бинарной системы Ti-Al с улучшенными характеристиками может быть достигнуто при помощи легирования, в том числе металлами (Me). Соединения на основе системы Ti-Al-Me обладают уникальной комбинацией свойств: низкой плотностью, высокой прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к окислению, а также биологической совместимостью с живыми тканями, что способствует их активному применению в медицине, аэрокосмической промышленности и приборостроении.

Исследование свойств соединений на основе тройных интерметаллидных систем расширяет возможности применения интерметаллидов не только как конструкционных сплавов, но и в качестве перспективных материалов для электроники. Использование таких материалов для создания электронных компонент с учетом их высоких прочностных характеристик отвечает требованиям современных технологий. Спрос на материалы, обладающие специальными свойствами, неуклонно растет. Процессы получения новых перспективных материалов находятся в прямой взаимосвязи с разработкой актуальных методов их исследования. Ярким подтверждением этому являются сплавы Гейслера. Открытые еще в 1903 году Фрицем Гейслером, они вновь стали объектом исследований в последние десятилетия благодаря целому спектру обнаруженных новых уникальных свойств. Данные материалы относятся к интерметаллидным соединениям с общей формулой X_2YZ , где X, Y – переходные металлы, Z – элементы III-IV групп. Исследования показали, что различные составы сплавов Гейслера обладают эффектом сверхупругости и памяти формы, проявляют магнитооптические и магнитокалорические свойства, а также способны изменять ключевые свойства при воздействии управляющего магнитного поля. Благодаря этим факторам материалы данной группы особенно востребованы для задач электроники. Соединение состава Cu_2TiAl обладает перспективами применения в спинтронике (одной из современных областей микроэлектроники) в качестве проводящего слоя в псевдоспиновых клапанах. Сплавы Co_2TiAl , Co_2MnSi , Fe_2TiAl могут быть использованы в микроэлектронике в качестве материалов для устройств хранения информации. В этой связи возникает интерес к развитию технологий получения интерметаллидов на основе сплавов Гейслера, как новых перспективных материалов для электроники и электротехники.

В настоящее время основным способом получения сплавов Гейслера является прямое сплавление металлических компонентов в дуговых печах в атмосфере аргона. В качестве альтернативы такому весьма длительному, трудозатратному и энергоемкому процессу может быть предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). С учетом того, что в практике создания интерметаллидов как бинарных, так и тройных систем, СВС, как метод получения интерметаллидных материалов, довольно широко изучен, применение его для сплавов Гейслера представляется актуальной задачей. Вместе с тем, разработка простых и производительных технологий получения высококачественных порошков интерметаллических соединений на основе сплавов Гейслера в системах Co-Ti-Al, Fe-Ti-Al и Cu-Ti-Al является актуальной научно-технической проблемой, а использование для ее решения прогрессивного метода СВС, успешно применяемого для получения самых разных классов неорганических материалов, включая интерметаллиды, является вполне закономерным. Синтезированные сплавы могут использоваться как прямой продукт синтеза, так и как материалы для дальнейшего передела, например, в виде мишеней для магнетронного напыления, прокатных лент, порошков.

Несмотря на то, что СВС является эффективным способом получения интерметаллидов, его использование для синтеза сплавов Гейслера мало изучено. Известно лишь несколько работ по применению СВС для создания термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера, получение же спин-поляризационных соединений на основе системы Ti-Al методом СВС практически не изучено. Также отсутствуют системные исследования механизмов фазо- и структурообразования сплавов Гейслера в процессе СВС. В связи с этим изучение механизмов фазообразования, структуры и свойств сплавов Гейслера, полученных методом СВС, является актуальной материаловедческой задачей.

Актуальность темы исследований подтверждается её выполнением по Государственному заданию ИСМАН 0091-2019-0018 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами», а также по Государственному заданию «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе и создание химико-технологических основ получения новых материалов для решения прикладных проблемно-ориентированных задач».

Цели и задачи работы

Целью работы являлось получение методом СВС тройных интерметаллидных сплавов Гейслера на основе системы Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), исследование особенностей их фазо- и структурообразования, а также комплексное изучение свойств синтезированных материалов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Проведение термодинамического анализа химических реакций и фазовых превращений для двойных Ti-Al, Fe-Al, Ti-Fe и тройных металлических систем Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), при получении сплавов Гейслера методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов для оценки вероятностных адиабатических температур горения данных реакционных составов.
2. Экспериментальное исследование процесса горения (СВС) в системах Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), включая многокомпонентные порошковые смеси (Ti+Al+2Me) и системы типа «сэндвич» со слоями различных реакционных составов.
3. Исследование механизма фазообразования и особенностей формирования микроструктуры тройных интерметаллидов Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu) в процессе СВС.
4. Изучение влияния механической активации (МА), комбинации МА и термообработки (ТО) на горение и структурообразование в тройных интерметаллидных системах.
5. Измерение электросопротивления и магнитных характеристик (намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и точки Кюри) синтезированных материалов и их температурной зависимости в широком диапазоне температур (2÷1200 К), исследование физических характеристик материалов (плотности, пористости, микротвердости), сравнение полученных характеристик со свойствами сплавов Гейслера, полученных другими способами.

Научная новизна

1. Впервые методом СВС получены сплавы на основе тройных интерметаллидных соединений Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl . Исследован их фазовый состав и микроструктура.
2. Впервые методами электронной микроскопии, динамической рентгенографии и проведением модельных экспериментов на слоевых образцах типа «сэндвич» изучены механизмы фазо- и структурообразования сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl в процессе СВС.
3. Измерены электрофизические и магнитные характеристики сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl полученных методом СВС. Показано, что характеристики синтезированных материалов сравнимы со свойствами аналогичных материалов, полученных другими методами. Исследованы физические характеристики материалов (плотность, пористость, микротвердость).

Практическая значимость работы

1. Продемонстрирована возможность синтеза тройных интерметаллидных сплавов на основе фазы Гейслера Me_2TiAl ($Me = Co, Fe, Cu$) с помощью метода СВС.
2. Показана возможность синтеза плотного интерметаллидного сплава Co_2TiAl методом СВС-прессования с пористостью менее 3 %.
3. Определены возможности применимости метода механоактивации для синтеза сплавов Гейслера в системах $2Me-Ti-Al$ ($Me = Co, Fe, Cu$). Показано, что при определённых условиях получение сплава Co_2TiAl возможно после 5 мин механоактивационной обработки исходной реакционной смеси.
4. Определены оптимальные параметры СВС для получения сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl .
5. Получены магнитные и электрофизические характеристики сплавов Гейслера Me_2TiAl ($Me = Co, Fe, Cu$), синтезированных методом СВС.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ получения сплавов Гейслера методом СВС в системах $Ti-Al-Co$, $Ti-Al-Fe$ в режиме теплового взрыва с максимальными температурами горения 1750 и 1409 К соответственно, а для системы $Ti-Al-Cu$ – в режиме фронтального горения с максимальной температурой 1255 К.
2. Анализ особенностей микроструктуры и фазового состава продуктов синтеза в системах $Ti-Al-Co$, $Ti-Al-Fe$ и $Ti-Al-Cu$, формирующихся в процессе СВС.
3. Результаты исследования механизмов фазообразования в системе $2Me-Ti-Al$ ($Me = Co, Fe, Cu$), полученные с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, динамической рентгенографии, высокотемпературной дифрактометрии.
4. Механоактивационный синтез соединения Гейслера Co_2TiAl из порошковой реакционной смеси ($2Co+Ti+Al$).
5. Результаты определения электросопротивления и магнитных характеристик (остаточная намагниченность, точка Кюри и т.д.) сплавов Гейслера Me_2TiAl ($Me = Co, Fe, Cu$), синтезированных методом СВС, особенностей их температурной зависимости и сравнение с характеристиками сплавов Гейслера, полученных другими способами, а также физических характеристик материалов (плотности, пористости, микротвердости).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Бусуриной М.Л. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сплавов Гейслера на основе системы $Ti-Al-Me$ ($Me = Co, Fe$ и Cu): горение, структура и свойства», соответствует паспорту научной специальности: 01.04.17 - «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»)

- формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы применения материалообразующего метода, основанного на использовании энергии/ тепла экзотермической реакции в режиме распространения волны либо в режиме теплового взрыва с образованием продуктов горения в виде соединений, представляющих практическую ценность и обладающих ценными характеристиками.

- областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункту 1 (пункту 1) «...механизмы химического превращения и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений»;

пункту 2 (пункту 1) «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях»;

пункту 7 (пункту 4) «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения и горения».

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», 10 - 12 апреля 2019 года, Минск, Республика Беларусь; XV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 16 - 20 September 2019, Moscow, Russia; Юбилейная международная научная конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», им. академика А. М. Самарина, 25 - 28 ноября 2019 года, ИМЕТ РАН, Москва, Россия (присвоена грамота за лучший доклад); XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 29 ноября - 4 декабря 2020 года, Москва, Россия; V Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современной науки», 23 июня 2021 года, Пенза, Россия; 4th International Conference “Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science” IMS 2021, 20-21 September, Georgia.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, неоднократно обсуждались на научных семинарах ИСМАН, а также на ежегодных научных конференциях ИСМАН.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 7 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность выводов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других исследователей.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором был выполнен анализ имеющихся литературных данных, поставлены задачи, проведены все экспериментальные исследования по синтезу, а также проведена количественная и аналитическая обработка полученных результатов. По результатам исследований написаны статьи и представлены доклады на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и одно приложение. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц и 78 рисунков. Список литературы включает 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и выбора объектов исследований, дана краткая характеристика проблемы.

Первая глава содержит аналитический обзор публикаций, соответствующих теме диссертации. В обзоре описана краткая характеристика интерметаллидных сплавов, история их открытия, свойства и применения. Приведен сравнительный анализ основных методов получения интерметаллидов. Рассмотрены современные СВС-процессы и их классификация. Отдельное внимание уделено интерметаллидам системы Ti-Al, а также тройным интерметаллидным системам Co-Ti-Al, Fe-Ti-Al и Cu-Ti-Al. Как пример уникальных сплавов на основе этих систем, приведено

описание свойств и применений сплавов Гейслера, как перспективных материалов для электроники, а именно для активно развивающейся ее отрасли - спинтроники. Представлено содержание единичных работ, посвященных синтезу термоэлектрических сплавов Гейслера методом СВС, в которых показано, что сплавы, полученные данным способом, обладают улучшенными характеристиками в сравнении со сплавами, синтезированными традиционным методом дуговой плавки. Отмечено, что в литературе отсутствуют работы по получению методом СВС сплавов Гейслера на основе тройных интерметаллидных систем Me-Ti-Al, а также системные исследования процессов структуро- и фазообразования сплавов Гейслера в процессе СВС.

В результате изучения литературных данных было установлено, что исследование свойств материалов данного класса и их функциональная зависимость от химического состава и структуры является актуальной задачей современного материаловедения. Так применение электрофизических свойств, присущих данным материалам, даст новые пути для создания более совершенных компонент современной электронной техники. Показано, что одним из эффективных способов получения интерметаллидов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при этом использование его для получения сплавов Гейслера практически не изучено. Быстрый нагрев, высокие температуры и скорости реакции, достигаемые во время процессов СВС, могут оказывать особое влияние на свойства синтезируемых данным методом интерметаллидных сплавов. В связи с этим изучение механизмов фазообразования, структуры и свойств сплавов Гейслера, полученных методом СВС является интересной материаловедческой задачей. Основываясь на выводах проведенного обзора публикаций, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава представляет собой методическую часть работы, в которой описаны экспериментальные методики и установки, характеристики исходных компонентов для синтеза материалов, методы анализа свойств синтезированных продуктов. При получении сплавов Гейслера были опробованы следующие методики: СВС в электропечи вакуумного универсального поста, СВС-прессование и механоактивационная обработка. Для синтеза методом СВС в качестве исходных материалов использовали промышленно выпускаемые порошки чистых металлов: Со (ПК-1у, <35 мкм), Cu (ПМС, ~ 30 мкм), Ti (ПТОМ, < 20 мкм), Fe (~ 30 мкм) и Al (АСД-4, < 20 мкм). Перед проведением СВС-экспериментов из смесей реакционных порошков состава (2Me+Ti+Al) прессовали образцы необходимого размера в форме цилиндра или параллелепипеда. Спрессованные образцы помещали в печь вакуумного поста и нагревали со скоростью 100-200 К/мин до инициирования СВС-реакции. Эксперименты проводили как в атмосфере аргона при давлении 0,1 МПа, так и в вакууме при $13,3 \cdot 10^{-2}$ Па. В методе СВС-прессования инициирование СВС-реакции проводили с использованием «химической печки» (прессованная таблетка из смеси (Ti+2B)), после прохождения реакции к сгоревшему образцу прикладывали давление 80 МПа с помощью гидравлического пресса. Механоактивацию реакционных смесей проводили в механоактиваторе АГО-2 при соотношении массы шаров к массе смеси ~ 20:1.

Термодинамический анализ химических реакций и равновесного состава продуктов горения проводили с помощью программного обеспечения “THERMO” (ИСМАН). Для исследования макрокинетики процесса горения использовали: микротермопарный метод определения температуры горения (T_r) (с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20) и видеосъемку для определения скорости горения (U_r); дифференциально-термический анализ тепловыделения при горении реакционных смесей проводили на термоанализаторе фирмы PERKIN STA8000; для изучения динамики структурных превращений в волне горения и эволюции фазового состава в процессе СВС применяли метод динамической рентгенографии; фазовый состав синтезированных СВС-продуктов и механоактивированных порошков определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3; исследование морфологии и микроструктуры синтезированных продуктов, а также

рентгено-спектральный микроанализ проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT; металлографические исследования проводили на инвертированном универсальном металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT/M; плотность и пористость синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, микротвёрдость по методу Виккерса на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50 и 100 грамм по ГОСТ 9450-76; удельное электросопротивление измеряли с помощью стандартной четырехконтактной методики на образцах прямоугольного сечения размером $1,2 \times 1,2 \times 15,0 \text{ мм}^3$ на постоянном токе (для снятия возможных остаточных напряжений исследуемые образцы перед измерениями подвергались термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1000 К); магнитные свойства определялись на вибрационном магнитометре M4500 и на СКВИД-магнитометре MPMS 5 XL Quantum Design.

Третья глава диссертации посвящена исследованию процесса СВС в системе 2Co-Ti-Al. Горение в этой системе происходило в режиме теплового взрыва. Реакционное взаимодействие одновременно протекало во всем объеме образца, при этом максимальное значение роста температуры достигало $0,7 \cdot 10^5 \text{ К/сек}$. Максимальная температура реакции составляла 1750 К. Температура инициирования реакции в вакууме на $\sim 110 \text{ К}$ ниже, чем в аргоне Ar. На рисунке 1(а) представлена типичная термограмма процесса СВС в системе 2Co-Ti-Al.

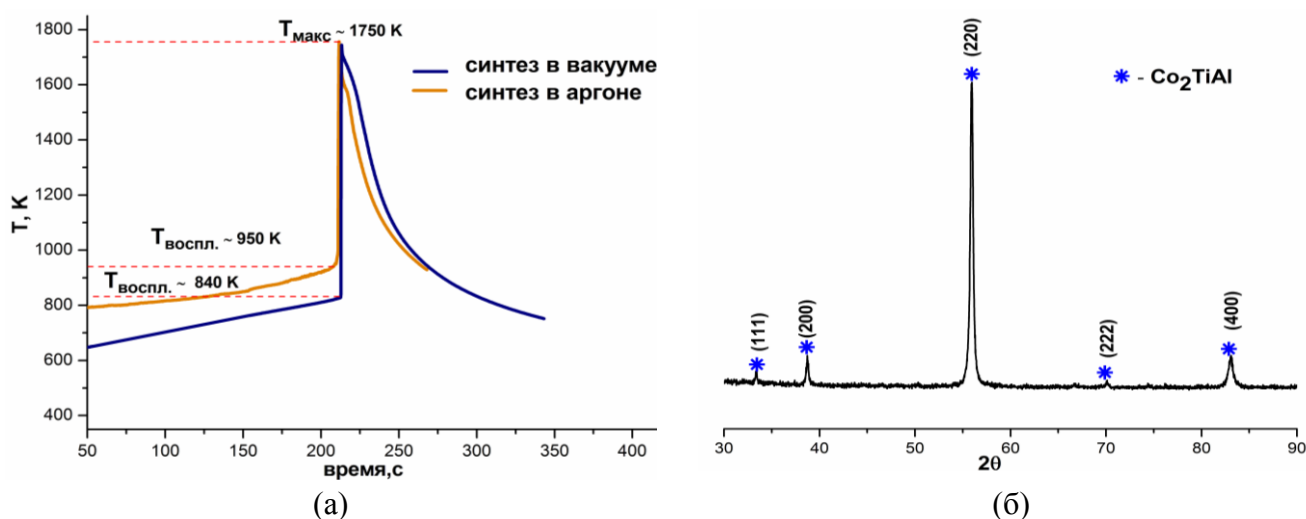


Рисунок 1 – Термограмма процесса СВС в системе 2Co-Ti-Al (а) и дифрактограмма синтезированного продукта (б)

Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных в вакууме, показал наличие только одной фазы Co_2TiAl (card PDF №030-65-4682) - фазы Гейслера (структура $L2_1$ (SBS)), массовое содержание которой, рассчитанное по методу Ритвельда, составило не менее 99 %. На рисунке 1(б) представлена дифрактограмма продуктов горения системы 2Co-Ti-Al, синтезированных СВС-методом в вакууме. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для Co_2TiAl составляют $a = 5,8433 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Полученное значение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки наиболее близко соответствует теоретически рассчитанному значению $a = 5,8378 \text{ \AA}$. Синтезированный материал имеет однородную микроструктуру (рисунок 2 (а)), состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Поверхность разрушения образца имеет характерный вид хрупкого разрушения с ручьистым изломом.

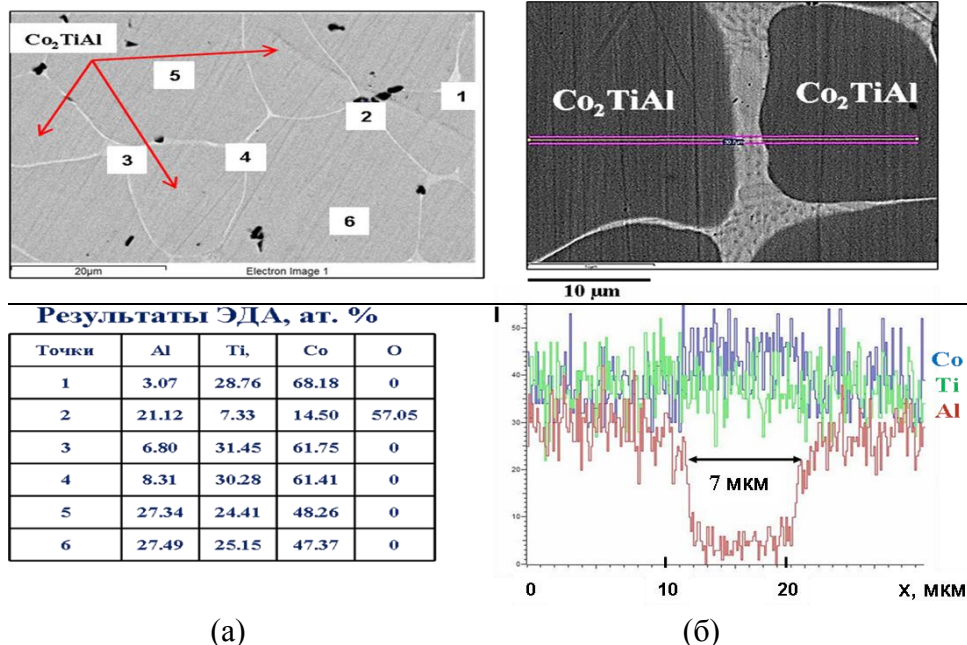


Рисунок 2 – Микроструктура и данные ЭДА (а) синтезированного продукта Co_2TiAl и концентрационное распределение элементов (б) вдоль линии сканирования «зерно-межзеренная прослойка-зерно»

Плотность материала составила $5,9 \text{ г/см}^3$, что ниже теоретической плотности $6,4 \text{ г/см}^3$ и обусловлено пористостью образца (размер пор достигал 50 мкм). На концентрационном распределении элементов вдоль линии сканирования ЭДА «зерно-межзеренная прослойка-зерно» (рисунок 2 (б)) показано падение до нуля содержания Al в межзеренной прослойке и небольшое увеличение концентрации Co и Ti. Зерна Co_2TiAl имеют постоянный химический состав по Co, Ti и Al вдоль всей линии сканирования.

Для уменьшения пористости продукта был опробован метод СВС-прессования. На рисунке 3 представлены микрофотографии синтезированного продукта. Результаты энерго-дисперсионного анализа подтвердили химический состав основной фазы Co_2TiAl . Структура материала имеет плотную упаковку с очень тонкими межзеренными прослойками менее 1 мкм . По границам зерен в отдельных местах присутствуют мелкие поры размером около 1 мкм . Продукт получился плотным, остаточная пористость не превышает $3,0 \%$. Плотность образца, измеренная гидростатическим методом, составила около $6,2 \text{ г/см}^3$.

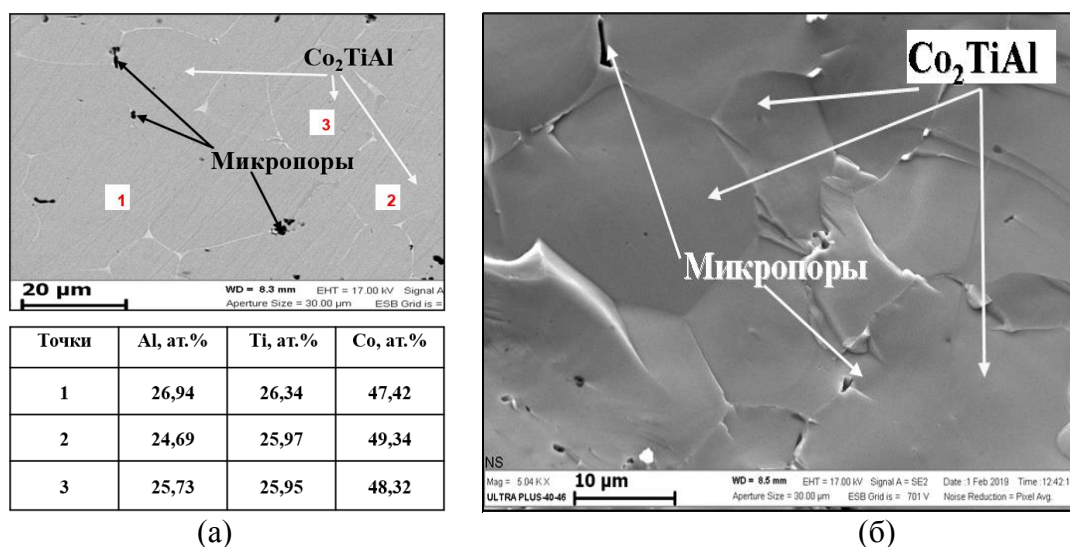


Рисунок 3 – Микрофотография шлифа (а) и излома (б) образца, полученного методом СВС-прессования

Измерения микротвердости синтезированного сплава показали, что материал достаточно однородный и имеет величину микротвердости H_u равную 5650 ± 450 МПа, что сопоставимо с результатами, полученными другими авторами.

Результаты, полученные методом время-разрешающей рентгеновской дифракции показали, что фазообразование в системе 2Co-Ti-Al в процессе СВС имеет несколько последовательных стадий. На дифракционном поле при нагреве от комнатной температуры до температуры инициирования реакции наблюдаются только линии исходных реагентов Ti, Al и Co кубической и гексагональной модификации (рисунок 4 (а)).

При экзотермической реакции, которая инициировалась при температуре близкой к температуре плавления Al, линии исходных реагентов исчезают за время, не превышающее 1 секунды. После исчезновения линий исходных компонентов смеси на дифракционном поле возникают линии 200 и 220 фазы Co_2TiAl . Далее наблюдается резкое смещение этих линий в область больших углов вследствие охлаждения образца после протекания реакции за счет интенсивного теплоотвода в среде гелия в отсутствие внешнего подвода тепла. Через 9 сек после воспламенения на дифракционном поле появляются слабые дифракционные линии, идентифицируемые как линии 111 и 114 интерметаллидов Co_3Ti и Co_2Ti соответственно (рисунок 4 (б)).

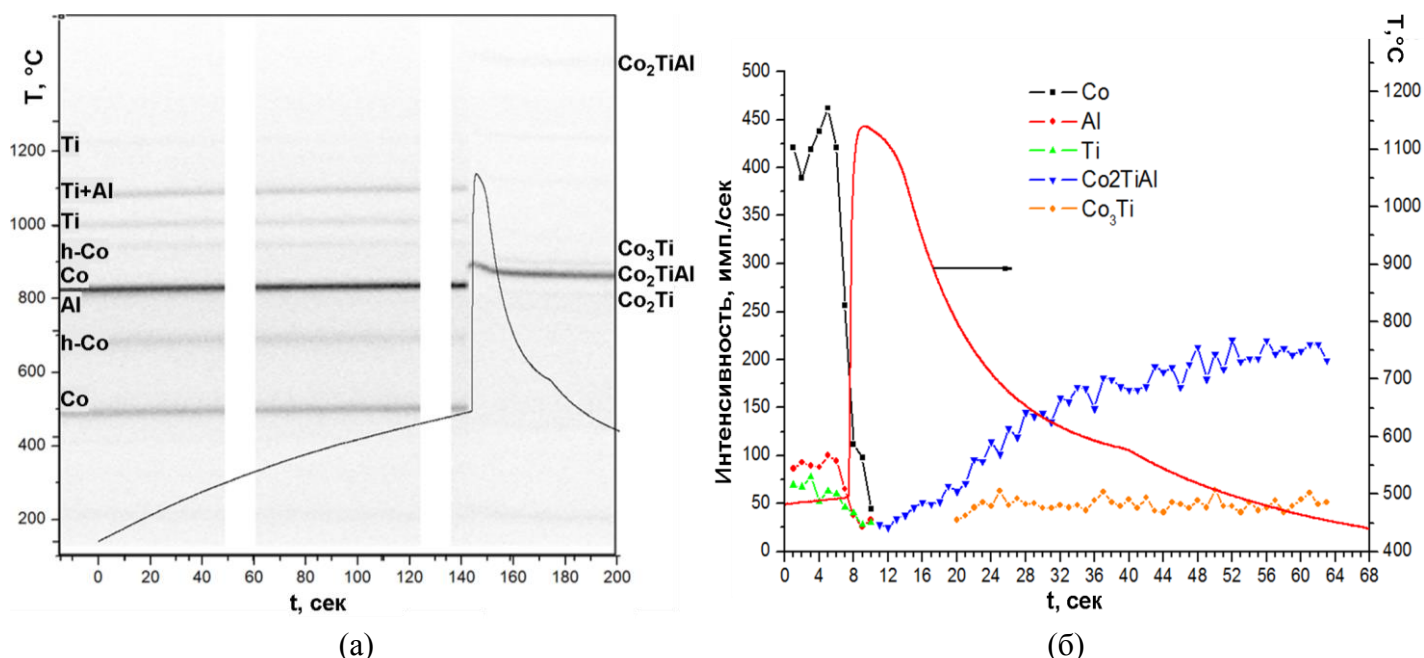


Рисунок 4 – Дифракционная картина и кинетика фазовых превращений при синтезе в режиме теплового взрыва в системе 2Co-Ti-Al

Необходимо отметить, что в методе динамической рентгенографии съемка производится с поверхности образца, к тому же небольшой размер образца и проведение синтеза в атмосфере гелия способствуют более интенсивному отводу тепла. Таким образом, короткое время нахождения системы при высокой температуре и высокая скорость охлаждения, особенно поверхностных слоев образца, приводит к концентрационным неоднородностям состава. В результате на стадии охлаждения наблюдается выделение вторичных интерметаллидных фаз Co_3Ti и Co_2Ti , которые выступают в роли диффузионного барьера и препятствуют полному формированию фазы Co_2TiAl .

Для определения возможных фазовых переходов и оценки тепловых эффектов был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) для порошковой навески насыпной

плотности и спрессованной таблетки ($d = 3$ мм, $h = 2$ мм) из реакционной смеси состава ($2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$) в диапазоне температур $600 \div 1200$ К.

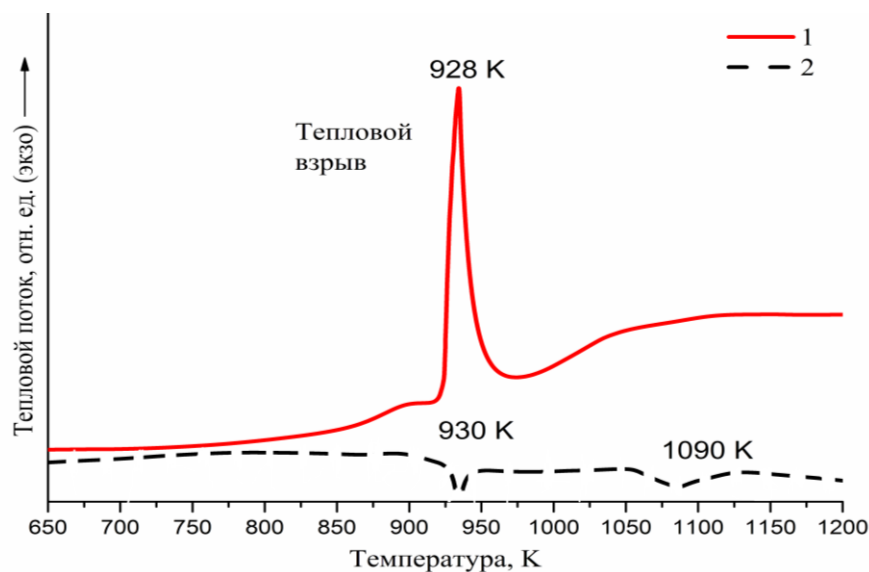
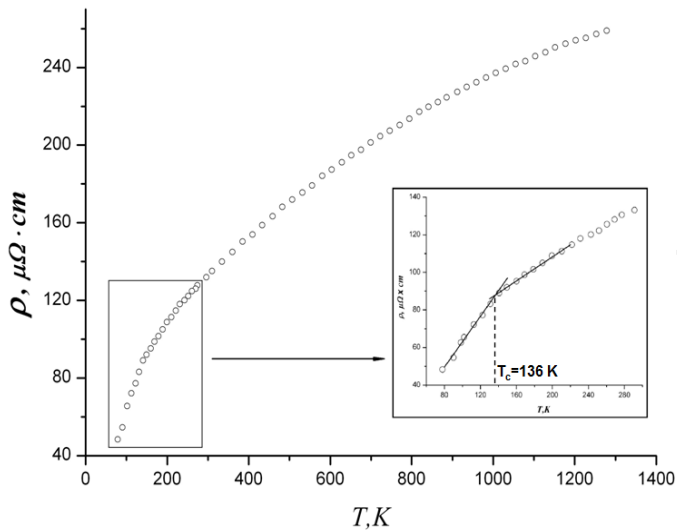


Рисунок 5 – Результаты ДТА спрессованного образца (1) и порошковой навески насыпной плотности (2) из реакционной смеси $2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$

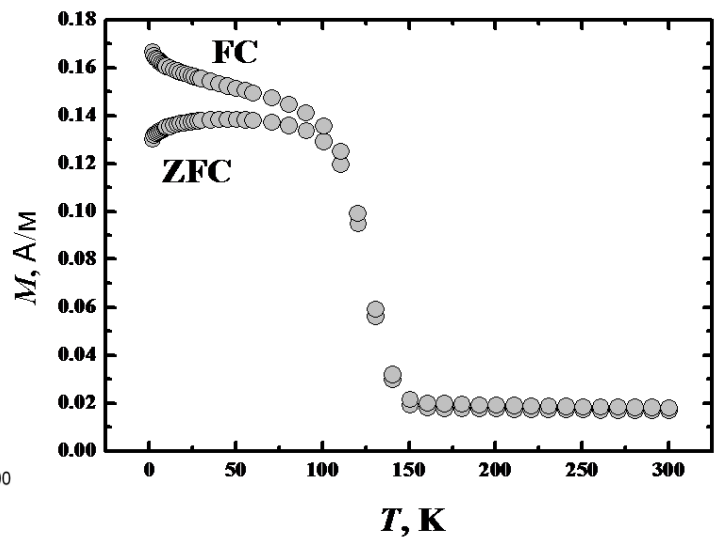
В процессе ДТА порошковой реакционной смеси (прерывистая линия рисунок 5) инициирование СВС-реакции не происходило. На кривых ДТА присутствуют два эндотермических эффекта. Первый тепловой эффект в районе 930 К относится к плавлению алюминия Al, а второй эндотермический пик в районе 1090 К относится к магнитному упорядочению Co, температура которого снижается до 1110 К уже при 4 ат. % растворимости Al в Co. При проведении ДТА спрессованной таблетки (сплошная линия рисунок 5) происходит тепловой взрыв, что отображается на кривой наличием ярко выраженного экзотермического пика при температуре 928 К, отвечающей температуре плавления алюминия Al. Отсутствие поглощения тепла в системе связано с тем, что эндотермический эффект плавления Al перекрывается значительно более мощным экзотермическим эффектом в результате СВС-реакции.

Измерения удельного электросопротивления образца Co_2TiAl , синтезированного методом СВС, показали металлический тип проводимости полученного продукта (рисунок 6(a)) и квадратичную температурную зависимость при низких температурах, что объясняется электронно-спиновым волновым рассеянием электронов проводимости. Электрон-фононное рассеяние является основным вкладом в удельное сопротивление выше точки Кюри (T_c). Излом на температурной кривой электросопротивления в диапазоне 130-140 К отвечает магнитному упорядочению и T_c приблизительно равна 136 К.

Температурные зависимости магнитного момента полученного методом СВС продукта Co_2TiAl , охлажденного в нулевом магнитном поле (zero field cooled - ZFC) и в насыщающем магнитном поле $H = 10$ кА/м (field cooled - FC), показаны на (рисунок 6(б)). Точка, в которой зависимости ZFC и FC расходятся, является температурой магнитного упорядочения или точкой Кюри T_c . Измерения проводили в полях от - 5 Т до + 5 Т при температурах 2 К \div 300 К. Масса образца $m = 33,6$ мг. Для образца Co_2TiAl , синтезированного методом СВС, измеренное значение точки Кюри составило $T_c = 120 \pm 5$ К, что точно совпадает с литературными данными.



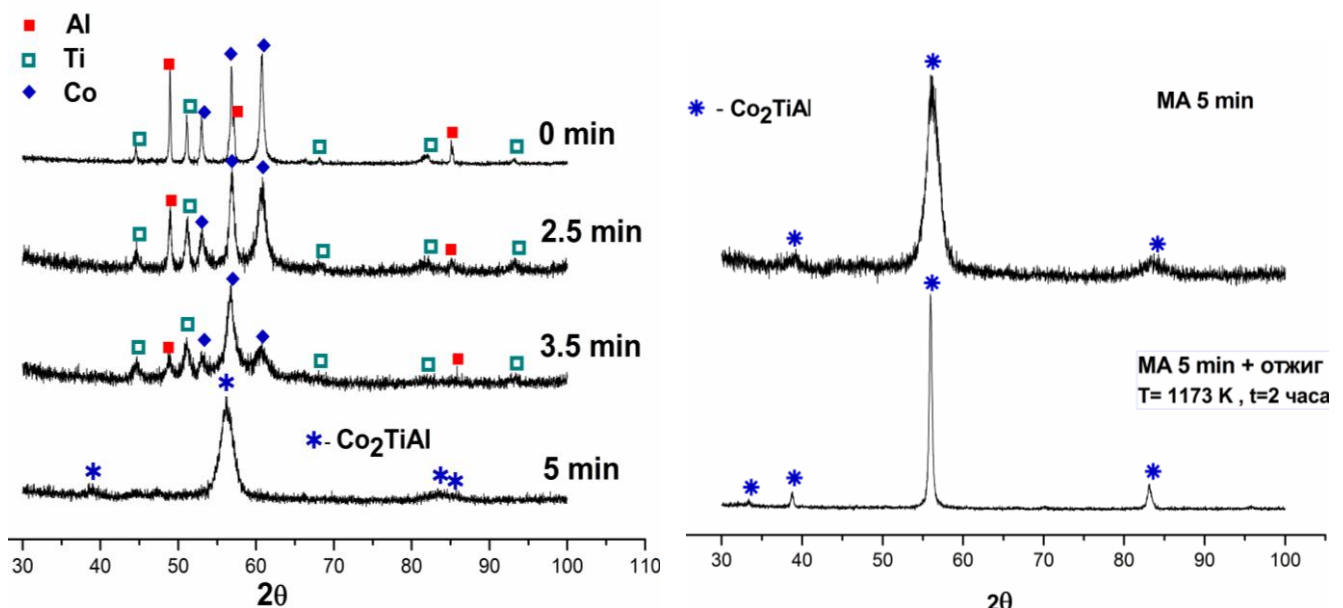
(a)



(б)

Рисунок 6 – Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и магнитного момента (б) синтезированного продукта

Результаты применения механоактивирования реакционной смеси ($2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$) показали, что уже после 5 мин МА смеси образуется практически однофазный продукт – соединение на основе фазы Гейслера Co_2TiAl (рисунок 7 (а)). Для гомогенизации состава был проведен дополнительный отжиг механоактивированной смеси в аргоне в течение двух часов при температуре 1173 К (рисунок 7 (б)).



(a)

(б)

Рисунок 7 – Дифрактограммы реакционной смеси состава $2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$ после различных времен механоактивации (МА) (а) и продукта МА на основе Co_2TiAl до и после отжига (б)

В четвертой главе рассматривается получение сплава Гейслера на основе системы $2\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Al}$ методом СВС. Как показали результаты многочисленных экспериментов, фазообразование в системе $2\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Al}$ при проведении СВС довольно сложный процесс и в значительной степени зависит от условий эксперимента (размера частиц исходной смеси, исходной температуры и условий, теплопередачи и т.д.). Формирование интерметаллидного сплава Гейслера Fe_2TiAl стало возможным лишь при правильно подобранных условиях нагрева. Процесс нагрева

происходил в несколько стадий: на первой стадии проводили медленный нагрев со скоростью ~ 100 К/мин до температуры ~ 673 К, затем выдерживали при данной температуре в течение 1,5 минут и далее осуществляли быстрый нагрев со скоростью ~ 200 К/мин до момента инициирования реакции. СВС в системе 2Fe-Ti-Al происходил в режиме теплового взрыва. Как видно из термограммы синтеза при горении состава 2Fe-Ti-Al (рисунок 8 (а)), температура начала СВС-реакции в вакууме составляет 863 К.

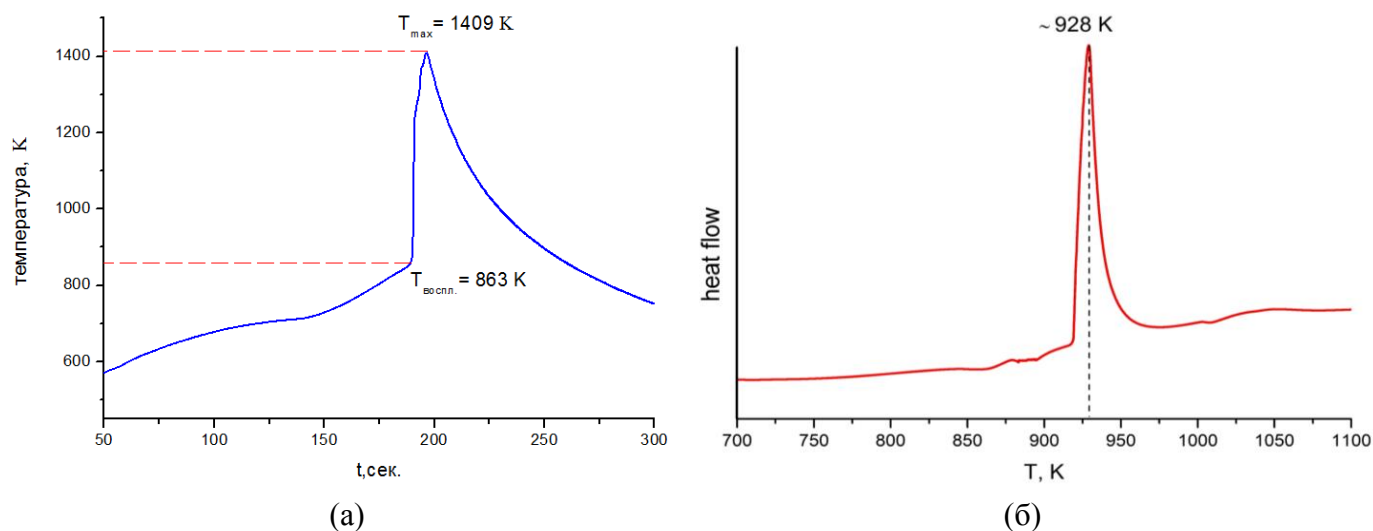


Рисунок 8 – Термограмма процесса СВС (а) в системе 2Fe-Ti-Al в вакууме и данные ДТА (б)

Максимальная температура СВС-реакции в этом случае достигает 1409 К. На ДТА-кривой (рисунок 8 (б)) присутствует один экзотермический пик, вблизи температуры плавления алюминия, относящийся к СВС-реакции в системе. Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных в вакууме, показал наличие фазы Гейслера Fe_2AlTi (card PDF №030-65-4682), содержание которой составило не менее 86,8 масс. %, и небольшое содержание фазы $\text{Fe}_{1,52}\text{Al}_{0,48}\text{Ti}$. На рисунке 9 (а) представлена дифрактограмма продуктов горения системы 2Fe-Ti-Al, синтезированных СВС-методом в вакууме.

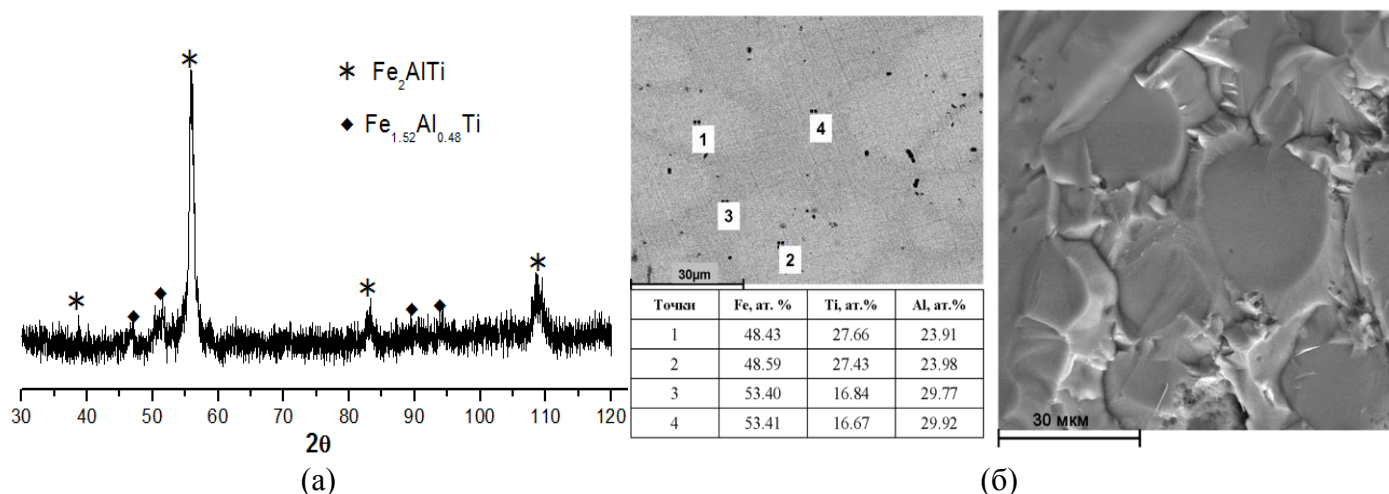


Рисунок 9 – Дифрактограмма (а), микроструктура и данные ЭДА (б) продуктов горения на основе системы 2Fe-Ti-Al

Рассчитанные параметры элементарной ячейки для Fe_2TiAl составляют $a = 5,857 \pm 0,0002$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными. Общий вид микроструктуры синтезированного материала представлен на рисунке 9 (б). Как видно, структура сплава достаточно однородная, с включениями мелких пор, характерный размер округлых зерен равен \sim

20 мкм. Энерго-дисперсионный анализ в точках отвечает составу Fe_2TiAl . Синтезированный материал имеет плотность $5,8 \text{ г/см}^3$, которая ниже теоретической $6,1 \text{ г/см}^3$, что обусловлено пористостью образца, равной 35,5 %.

С целью изучения механизма фазообразования и диффузионного взаимодействия в системе Ti-Al-Fe были проведены эксперименты по синтезу в слоевой системе типа «сэндвич», состоящей из двух слоев. Один слой представлял собой спрессованную таблетку из реакционной смеси состава (3Fe+Al), а второй – спрессованную таблетку из реакционной смеси состава (Ti+Al). Обе таблетки помещали в реакционную печь в виде «сэндвича» и для лучшего контакта сверху прикладывали нагрузку $0,5\div 4,5 \text{ кг}$ с помощью керамического пуансона, после чего проводили нагрев до момента инициирования реакции СВС.

В результате эксперимента между слоями на поверхности контактов образовалась переходная зона. Данные рентгенофазового анализа, полученные с контактных поверхностей обоих слоев после разделения «сэндвича» на две части представлены на рисунке 10.

РФА контактной поверхности слоя (3Fe+Al) показал присутствие (помимо основной фазы алюминидов железа) тройной фазы в виде твердого раствора $\text{Ti}(\text{Fe}_3\text{Al})$ и фазы Гейслера Fe_2TiAl . На контактной поверхности слоя (Ti+Al) присутствуют только фазы алюминидов титана TiAl , TiAl_3 , Ti_3Al , а фазы, в составе которых есть железо, полностью отсутствуют.

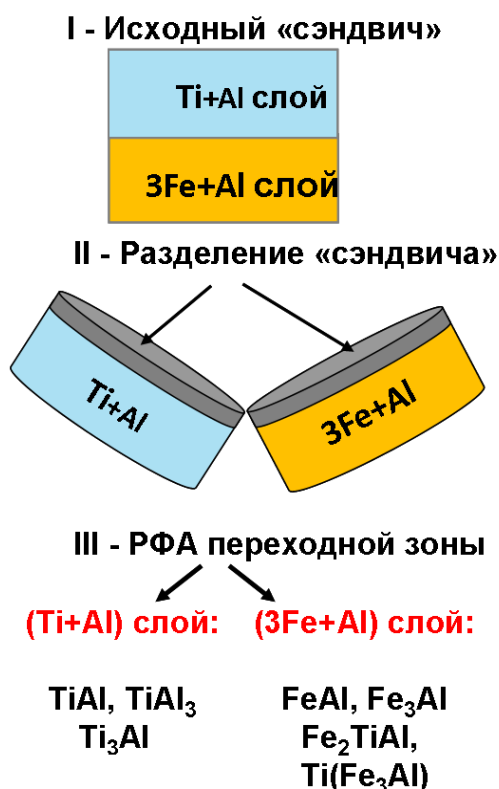


Рисунок 10 – Фазовый состав поверхности разделенных слоев

Принимая во внимание результаты рентгенофазового анализа, полученные на слоевых системах, исследования микроструктуры продуктов синтеза, а также результаты анализа фазовых равновесий из литературных данных (работы М. Palm and J. Lacaze, 2006), согласно которым фаза Fe_2TiAl образуется на основе интерметаллида Fe_3Al , в котором атомы железа частично замещены атомами титана с максимальной растворимостью титана 25 ат. %, процесс фазообразования в системе 2Fe-Ti-Al может быть представлен следующим образом, рисунок 11.

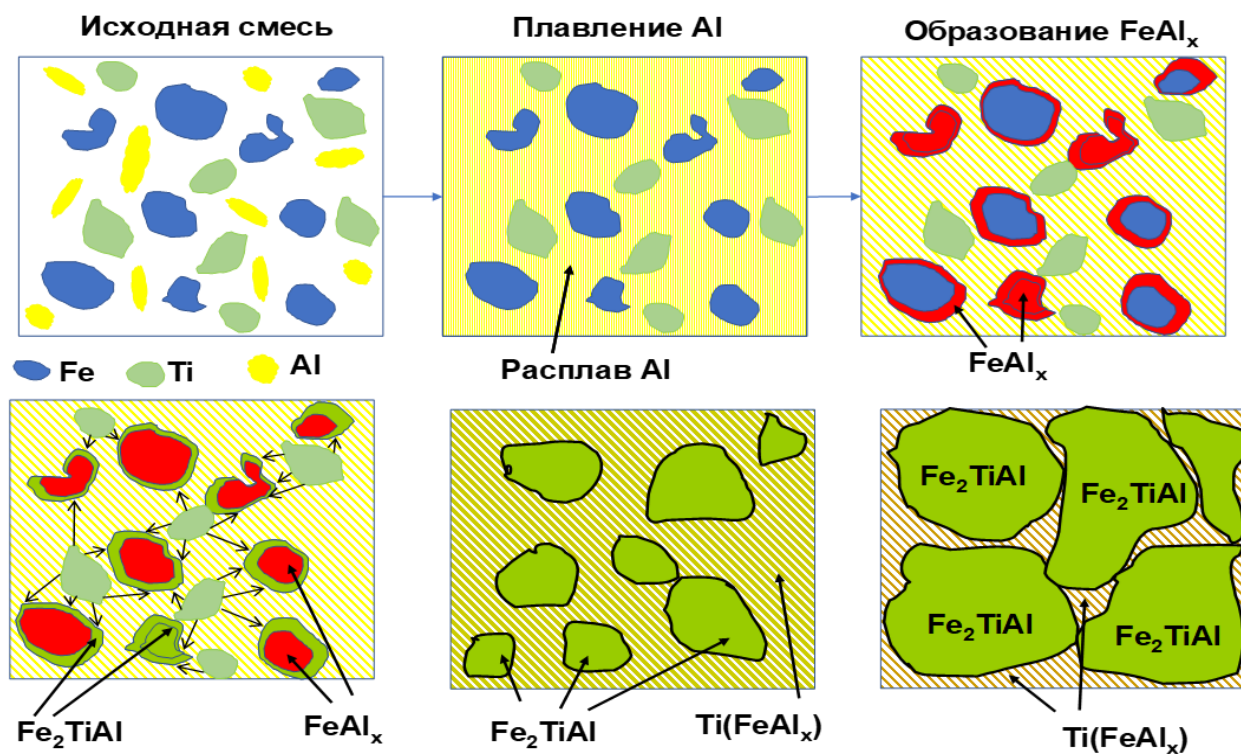


Рисунок 11 – Схематическое изображение стадий структурообразования в процессе СВС в системе 2Fe-Ti-Al

На стадии I происходит нагрев частиц исходной смеси; на стадии II – образование расплава Al, приводящее к началу взаимодействия частиц Fe и Al, с образованием бинарных соединений (преимущественно – Fe_3Al); на стадии III – образование по границам частиц алюминида железа сложного раствора титана в алюминиде железа; на стадии IV – образование тройной фазы Fe_2TiAl , соответствующей максимальной растворимости титана в алюминиде; на стадии V – формирование конечных продуктов синтеза (зерен Fe_2TiAl и межзеренной прослойки на основе фазы $Ti[Fe_3Al]$).

На рисунке 12 (а) представлены результаты измерения удельного электросопротивления образца, синтезированного методом СВС, в сравнении с данными из литературных источников. Измерение электросопротивления синтезированных образцов в данной работе проводилось в диапазоне температур 80 – 800 К при скорости нагрева 10 К/мин. Электросопротивление является структурно чувствительным свойством и зависит от пористости материала. Так как пористость синтезированного образца ($2Fe+Ti+Al$) составляла 35,5 %, было проведено уточнение значений электросопротивления с учетом пористости по уравнению Оделевского. Экспериментальная зависимость электросопротивления (1) соответствует измерениям, проведенным на синтезированном образце на основе Fe_2TiAl , кривая (2) соответствует значениям электросопротивления, полученным с учетом пористости синтезированного образца.

На рисунке 12 (б) представлена зависимость намагниченности σ от приложенного магнитного поля H . Максимальная величина удельной намагниченности насыщения для синтезированного сплава на основе Fe_2TiAl при комнатной температуре составила $3,33 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Остаточная намагниченность составила $0,373 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, что может быть объяснено присутствием свободного железа в синтезированном продукте (около 1 %).

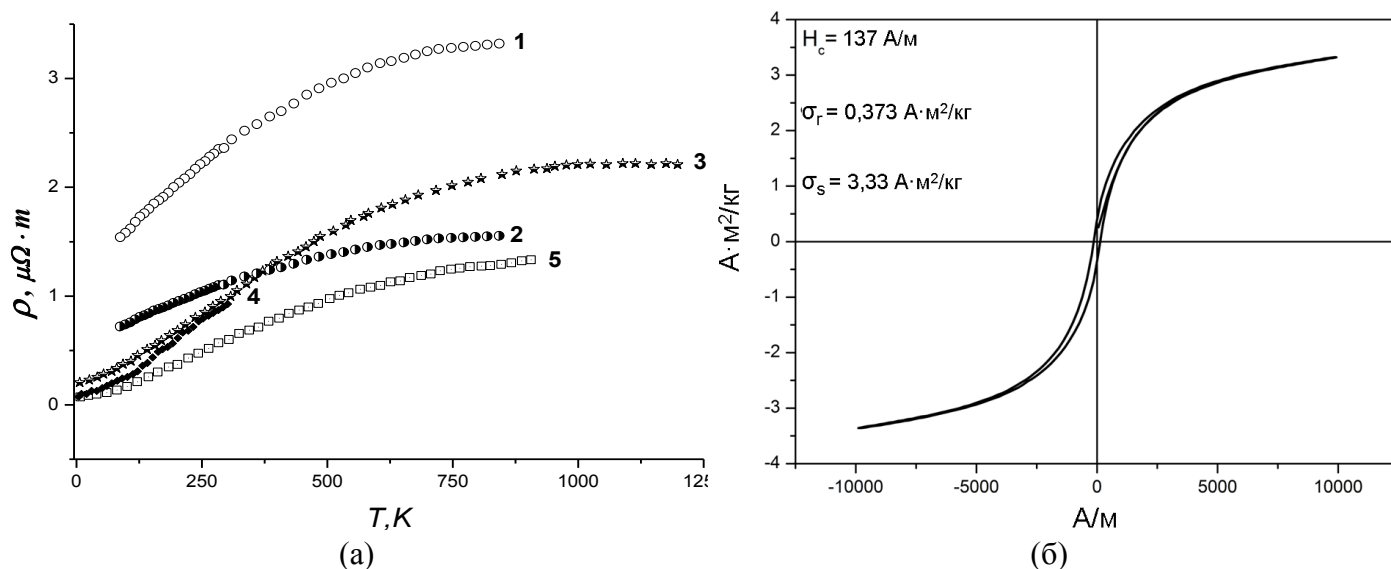


Рисунок 12 – Температурная зависимость электросопротивления интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl , полученного методом СВС; (1) - результаты настоящей работы, (2) - результаты настоящей работы с учетом пористости продукта, (3) Kwiatkowska M. (2015), (4) Kato M. (2000) и (5) Schreder E. (2008)– результаты работы других авторов (а) и петля гистерезиса для сплава на основе Fe_2TiAl (б)

Результаты механоактивационной обработки реакционной смеси состава $(2\text{Fe}+\text{Ti}+\text{Al})$ показали, что за 24 мин механоактивации образование интерметаллидного сплава Гейслера Fe_2TiAl не происходит, а образуется раствор Ti и Al в Fe , соответствующий размытому пику $\alpha\text{-Fe}$ на дифрактограмме (рисунок 13). Дальнейшая механоактивация порошковой смеси, по-видимому, приведет к большому размыванию пиков и аморфизации порошков.

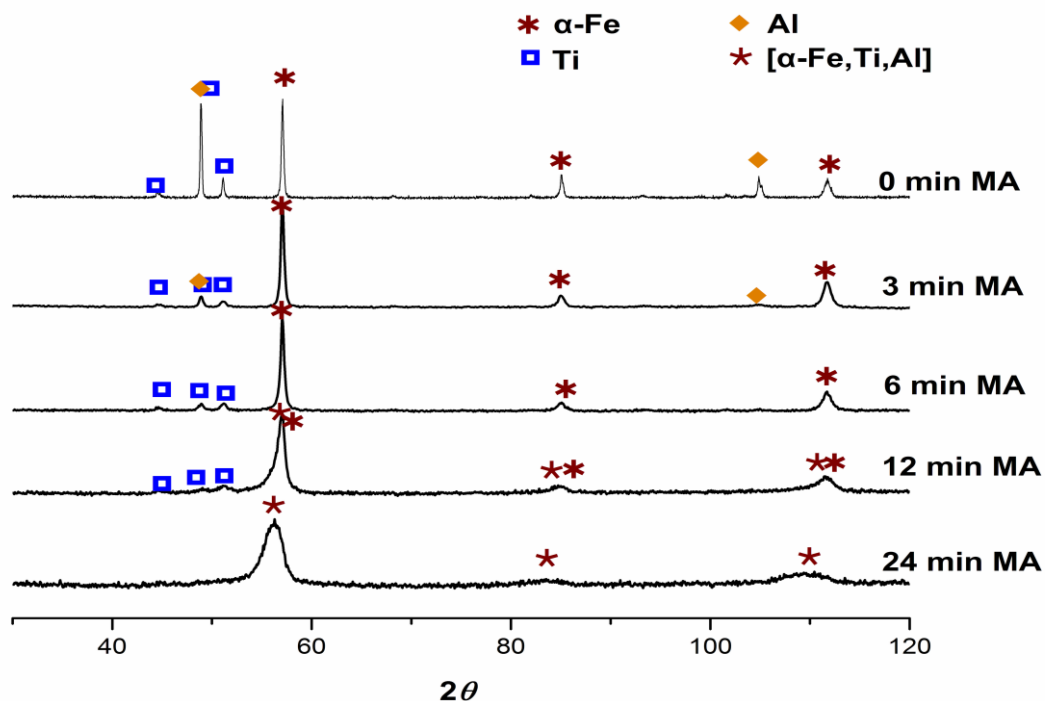


Рисунок 13 – Дифрактограммы порошковых реакционных смесей состава $2\text{Fe}+\text{Ti}+\text{Al}$ при различных временах МА

Пятая глава посвящена получению сплава Гейслера в системе $2\text{Cu}-\text{Ti}-\text{Al}$. Горение в этой системе осуществлялось во фронтальном режиме со скоростью ~ 16 мм/сек. В результате нагрева инициирование СВС-реакции происходило в верхней части образца, что, по-видимому, связано

с тепловыми условиями нагрева. Максимальная температура горения в вакууме достигала 1255 К (рисунок 14(а)), что меньше температуры плавления меди $T_{пл.} = 1356$ К.

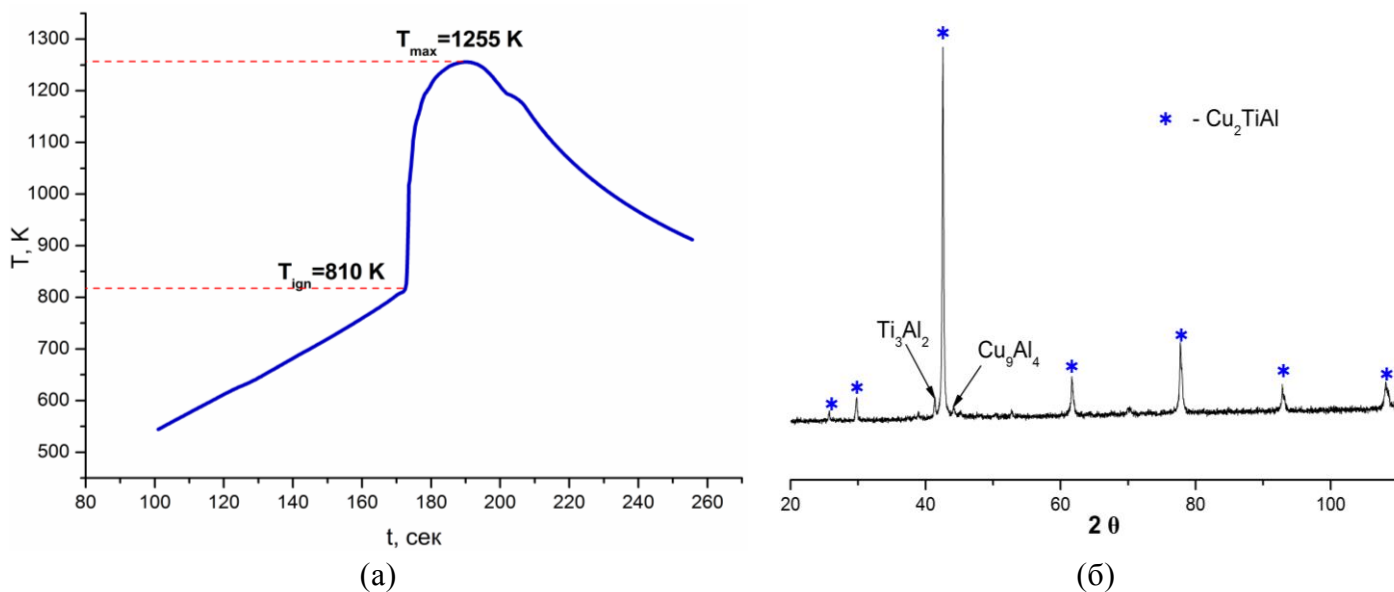
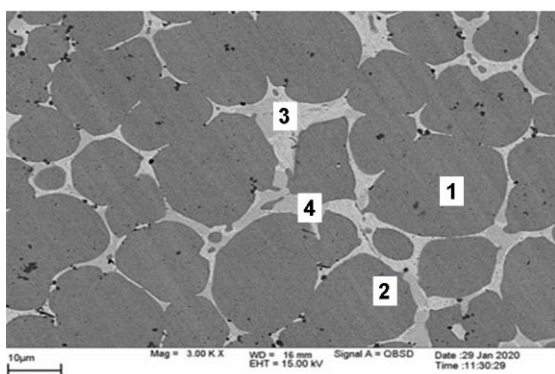


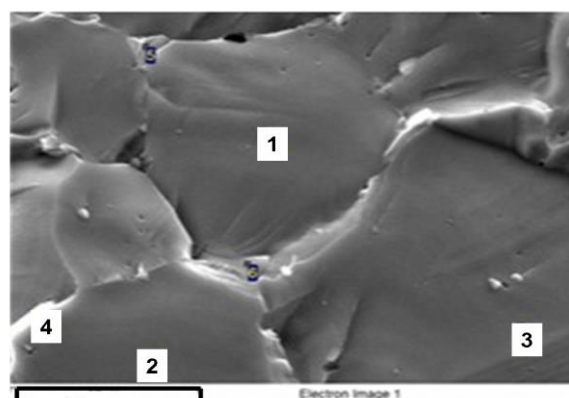
Рисунок 14 – Термограмма процесса горения в системе 2Cu-Ti-Al в вакууме (а) и дифрактограмма продукта горения системы 2Cu-Ti-Al (б)

Рентгенофазовый анализ продуктов горения системы 2Cu-Ti-Al (рисунок 14 (б)) показал, что основной фазой является фаза Гейслера Cu_2TiAl со структурой $L2_1$ (SBS), содержание которой составило 96,4 масс. % (расчет проводился по методу Ритвельда). Параметр элементарной ячейки кристаллической решетки сплава Гейслера, синтезированного методом СВС составил $a = 6,019 \pm 0,0002$ Å. На дифрактограмме присутствуют также слабые пики алюминидов меди Cu_9Al_4 и титана Ti_3Al_2 . На фотографиях микроструктуры продукта горения (рисунок 15 (а, б)) отчетливо видны округлые (практически равноосные) зерна тройной фазы Cu_2TiAl , что указывает на равномерный прогрев объема образца и медленное охлаждение после СВС, сопровождающееся процессом рекристаллизации.



Точки	Cu, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	49.86	29.31	20.83
2	49.71	28.52	21.77
3	74.97	1.29	23.75
4	71.50	4.95	23.55

(а)



точки	Cu, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	52,51	25,98	21,51
2	51,34	25,37	23,29
3	49,90	25,00	25,10
4	53,97	24,24	21,78

(б)

Рисунок 15 – Микроструктура шлифа (а) и излома (б) продукта горения системы 2Cu-Ti-Al и данные энерго-дисперсионного анализа в точках

ЭДА в точках 1 и 2 шлифа и в точках 1, 2, 3, 4 излома (рисунок 15 (а)) близок по химическому составу фазе Гейслера (Cu 50 ат. %, Ti 25 ат. %, Al 25 ат. %). Средний размер зерна 20 мкм. Зерна тройной фазы Cu_2TiAl окружены прослойкой на основе алюминидов меди и титана. Вследствие высокой остаточной пористости синтезированного образца ($\Pi \sim 21\%$) его измеренная плотность составила $5,0 \text{ г/см}^3$, что значительно ниже теорической $6,01 \text{ г/см}^3$. Среднее значение микротвердости H_{μ} образца составляет 4980 МПа, с увеличением микротвердости внутри зерна и падением ее до 3200 МПа в межзеренных прослойках.

На рисунке 16 представлена кривая зависимости удельного электросопротивления от температуры продукта горения системы 2Cu-Ti-Al.

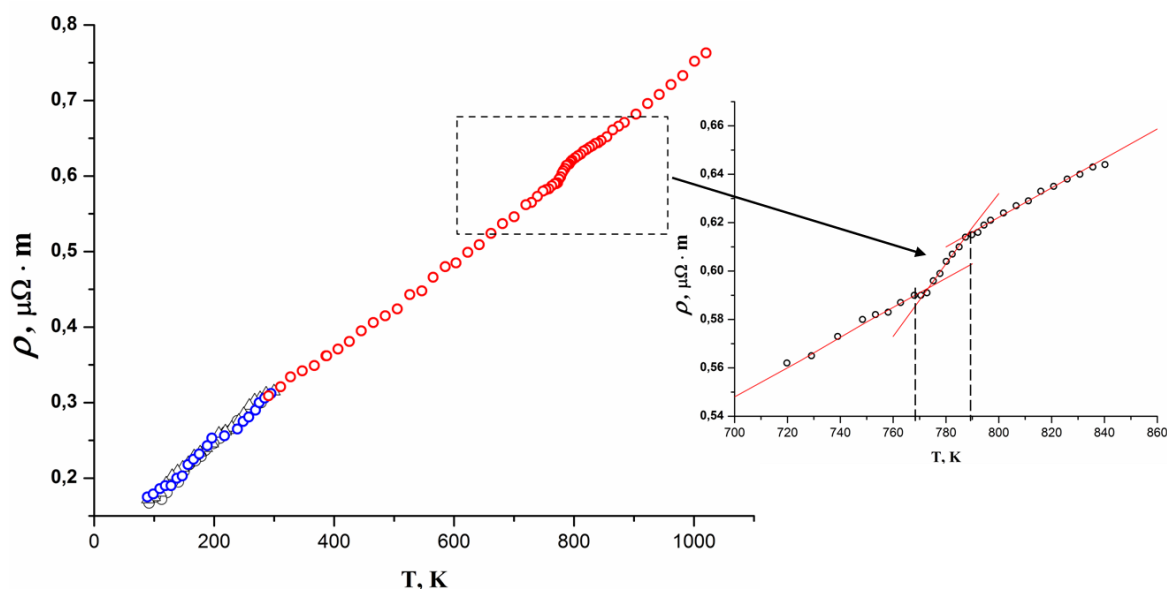


Рисунок 16 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры продукта горения системы 2Cu-Ti-Al

Все электрофизические измерения проводились в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па, скорость изменения температуры в диапазонах $90 \div 740 \text{ К}$ и $820 \div 1000 \text{ К}$ при цикле нагрев/охлаждение составляла 6 К/мин , в диапазоне $740 \div 820 \text{ К}$ – $1,8 \text{ К/мин}$. Следует отметить, что значения электросопротивления образцов при комнатной температуре, измеренные до и после термообработки, совпадали.

Результаты температурной зависимости электросопротивления синтезированного продукта в диапазоне $90\text{-}1000 \text{ К}$ показали хорошую воспроизводимость для всего интервала температур. Удельное сопротивление при комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$ составило $0,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Характер поведения кривой указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет линейно с увеличением температуры. Выход на плато не наблюдается, при этом верхний предел измерений температуры был ограничен 1000 К , так как уже при температуре 1300 К соединение Cu_2TiAl начинает плавиться (результаты ДТА рисунок 18).

В интервале $770 \div 790 \text{ К}$ на температурной зависимости электросопротивления наблюдалось значительное (более, чем в два раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления) составляющего $0,0042 \text{ К}^{-1}$ по сравнению с $0,002 \text{ К}^{-1}$ в интервале от комнатной температуры до 1000 К . Данная особенность наблюдалась для всех исследуемых образцов и имела обратимый характер при цикле «нагрев-охлаждение».

Методом высокотемпературного РФА при ступенчатом нагреве продукта горения системы 2Cu-Ti-Al не удалось обнаружить изменений в фазовом составе образца (рисунок 17), наблюдалось только уширение линий в области $770 \div 790 \text{ К}$.

Излучение $\text{Cu K}\alpha$, угловой интервал съемки $40\text{--}80^\circ$
 Экспозиция 2 с, время съемки 1 спектра 33 мин 30 с
 Скорость нагрева **50 К/мин**

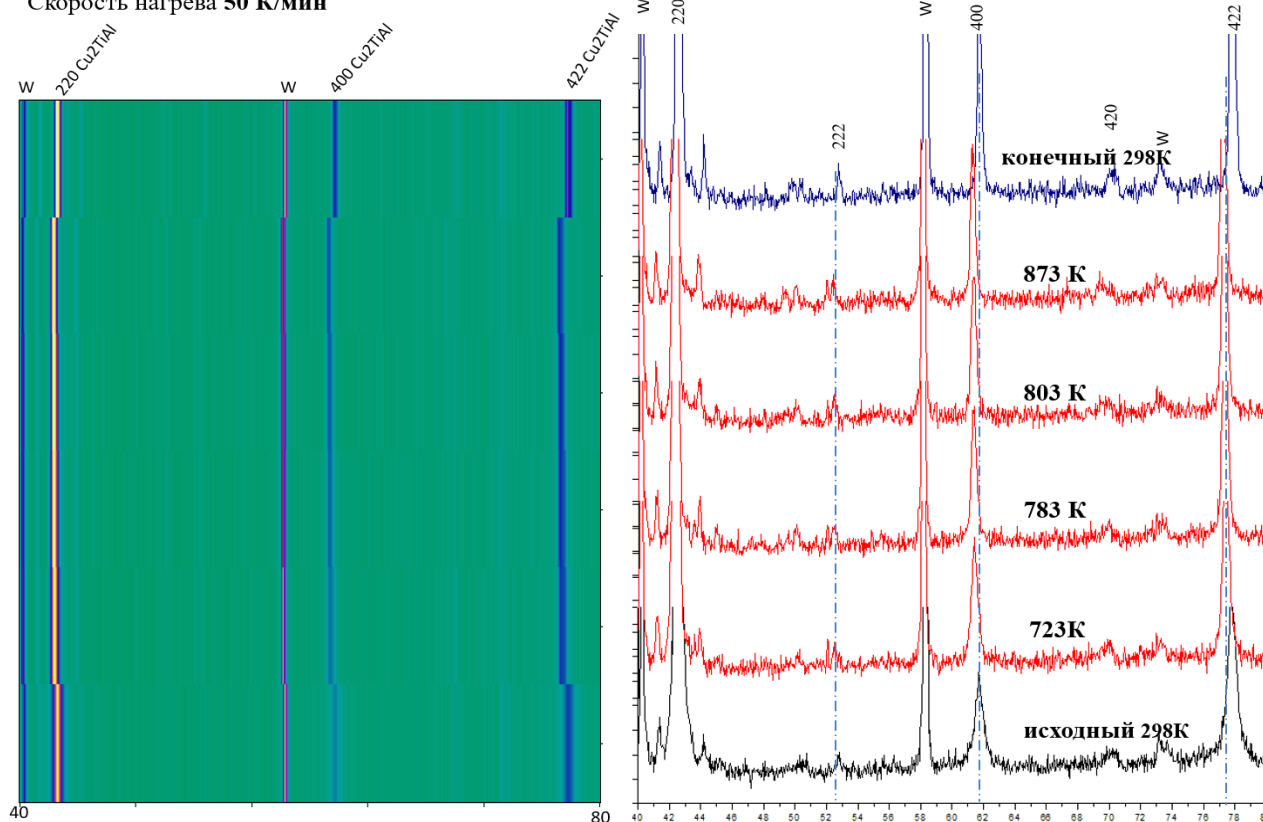


Рисунок 17 – Ступенчатый высокотемпературный рентгенофазовый анализ интерметаллидного сплава на основе Cu_2TiAl

Полученные данные высокотемпературного РФА во время ступенчатого нагрева свидетельствуют о снижении дефектности кристаллической структуры, что отображается на дифрактограммах сужением рефлексов и увеличением их интенсивности. Отсутствие же изменений в фазовом составе может быть обусловлено как пределом чувствительности РФА (≥ 2 об. %), так и различиями в условиях проведения экспериментов ДТА и измерения электросопротивления и высокотемпературного рентгена. Скорость изменения температуры при проведении электрических измерений в интервале $740 \div 820$ К составляла 1,8 К/мин, для ДТА – 10,0 К/мин, а при высокотемпературных рентгенофазовых измерениях – 50,0 К/мин. Известно, что процессы упорядочения проводятся при малых темпах изменения температуры.

Необычное поведение температурной зависимости электросопротивления для состава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_x$ (где $x = 25$ соответствует соединению Cu_2TiAl) может быть объяснено протеканием контактного плавления на межфазных границах и перераспределением и упорядочением структурных составляющих. Согласно диаграмме состояния в интервале $800 \div 870$ К происходит эвтектоидный распад располагающегося по границам зерен алюминиды меди Cu_3Al на Cu и Cu_9Al_4 , что может отражаться на изменении температурной зависимости электросопротивления. Этому распаду и соответствует, по всей видимости, слабый эндотермический пик на ДТА-кривой в данном интервале температур (рисунок 18(а)). Эндотермический пик в районе 1248 К (рисунок 18 (б)), может соответствовать реакции $(L + \text{CuTiAl} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Cu}_2\text{TiAl})$ согласно вариантным взаимодействиям в системе Cu-Ti-Al . Тем не менее, точное объяснение причин такого поведения электросопротивления в области $770 \div 790$ К для синтезированного продукта Cu_2TiAl требует дополнительного исследования.

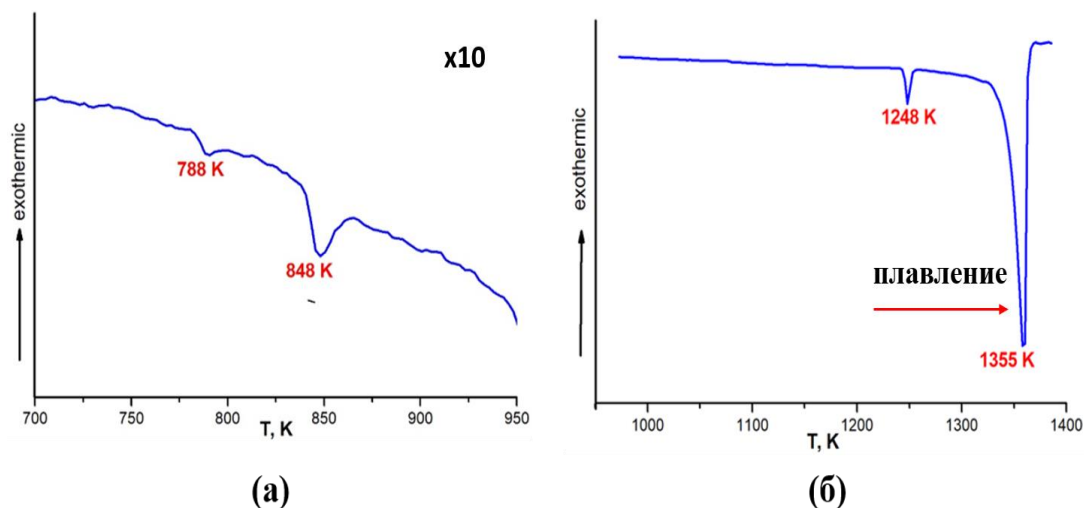


Рисунок 18 – Дифференциально-термический анализ продукта горения 2Cu-Ti-Al в диапазонах 700÷950 К (а) и 950÷1400 К (б)

Результаты измерения магнитных характеристик синтезированного продукта Cu_2TiAl показали его слабую ферромагнитность. Максимальное значение остаточной намагниченности σ_r при комнатной температуре $T=300$ К составило $0,0069 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (рисунок 19). Величина коэрцитивной силы составляет $H_c = 196 \text{ A}/\text{м}$. Для выяснения природы ферромагнетизма в синтезированном в работе продукте необходимы дальнейшие исследования, так как намагниченность может быть обусловлена присутствием примесей в исходных компонентах. Данные о магнитных свойствах и электросопротивлении Cu_2TiAl в литературе отсутствуют.

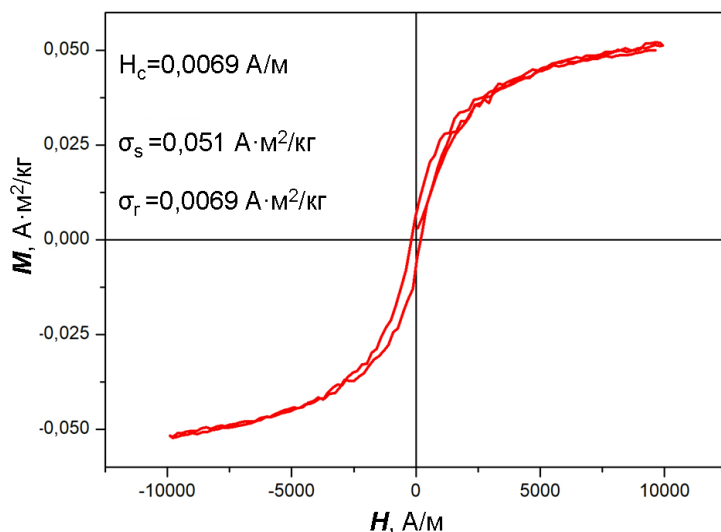


Рисунок 19 – Кривая намагниченности продукта горения системы 2Cu-Ti-Al

На рисунке 20 представлены дифрактограммы реакционных смесей состава $(2\text{Cu}+\text{Ti}+\text{Al})$ после различных времен МА. Как показали результаты РФА, за 24 мин формирование фазы Гейслера Cu_2TiAl не происходит, а уширенный пик на дифрактограмме соответствует интерметаллидной фазе Cu_9Al_4 и раствору Ti и Al в Cu. Дальнейшее механоактивирование, по всей видимости, приведет к появлению аморфного гало. Возможно, получение интерметаллидных соединений Гейслера в системе 2Cu-Ti-Al, а также в упомянутой выше системе 2Fe-Ti-Al, может быть осуществимо путем специального подбора режимов и времен механоактивации.

В заключение работы необходимо отметить, что результаты исследований показывают перспективность использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения тройных интерметаллидных сплавов Гейслера на основе систем Ti-Al-Me за счет снижения трудоемкости технологического процесса, обеспечивающего получение

перспективного материала за десятки секунд в одну технологическую стадию, без необходимости привлечения высоких энергозатрат.

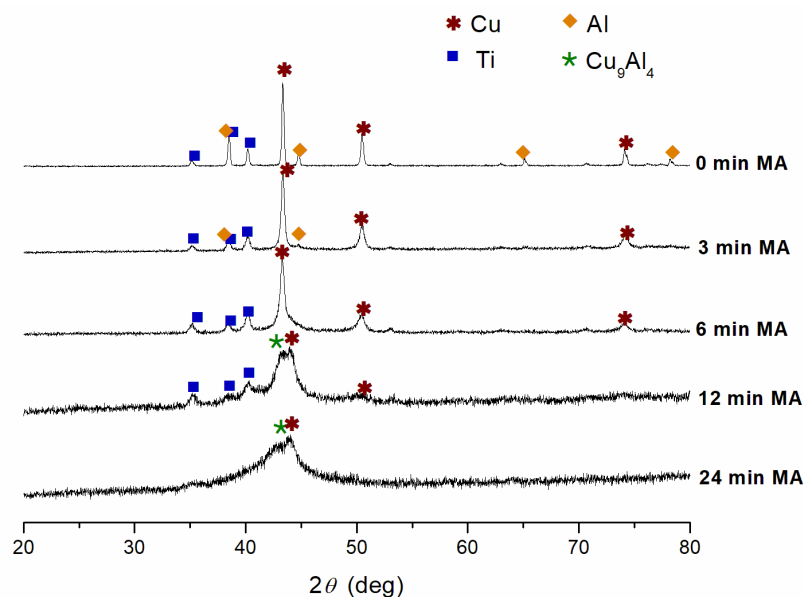


Рисунок 20 – Дифрактограммы порошковых реакционных смесей состава (2Cu+Ti+Al) при различных временах МА

Основные результаты и выводы:

1. Впервые продемонстрирована возможность синтеза методом СВС тройных интерметаллидных сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl и Cu_2TiAl из порошковых смесей составов $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$, $(2\text{Fe}+\text{Ti}+\text{Al})$ и $(2\text{Cu}+\text{Ti}+\text{Al})$, соответственно.
2. Обнаружено, что синтез интерметаллидных сплавов в процессе СВС в системах $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$ и $2\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Al}$ происходит в режиме теплового взрыва с максимальными температурами реакции 1750 и 1410 К соответственно, а в системе $2\text{Cu}-\text{Ti}-\text{Al}$ в режиме фронтального горения со средней скоростью 16 мм/сек и максимальной температурой реакции 1255 К.
3. Исследованы процессы фазо- и структурообразования в реакционных системах с помощью метода динамической рентгенографии, высокотемпературной дифрактометрии и проведения модельных СВС-экспериментов на образцах типа «сэндвич».
4. Установлено, что фазообразование в системе $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$ в процессе СВС в режиме теплового взрыва происходит в несколько стадий: на начальной стадии формируется фаза Гейслера Co_2TiAl , а затем (~ через 9 сек от начала реакции) образуются вторичные интерметаллиды Co_2Ti и Co_3Ti .
5. Изучены электрофизические характеристики образцов Co_2TiAl , Fe_2TiAl и Cu_2TiAl , синтезированных методом СВС. Для всех сплавов установлен металлический тип проводимости.
6. Величина электросопротивления синтезированного продукта на основе Co_2TiAl при комнатной температуре составила 1,35 мкОм·м. По результатам магнитных измерений с помощью СКВИД-магнетометра для образца Co_2TiAl определено значение точки Кюри $T_c = 120 \pm 5$ К.
7. Электросопротивление интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl , полученного методом СВС, при 800 К достигает своего максимального значения равного 3,5 мкОм·м. Удельная остаточная намагниченность образца при $T = 300$ К составила $0,373 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.
8. Впервые установлено, что удельное сопротивление сплава на основе Cu_2TiAl при $T = 300$ К составило 0,3 мкОм·м. В интервале 770-790 К на температурной зависимости электросопротивления сплава на основе Cu_2TiAl наблюдалось значительное (более, чем в два

- раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления), составляющего $0,0042 \text{ K}^{-1}$ по сравнению с $0,002 \text{ K}^{-1}$ в интервале от комнатной температуры до 1000 K .
9. Показано, что предварительная механоактивационная обработка влияет на воспламенение и горение в системе (2Co+Ti+Al), а МА реакционной смеси в течение 5 мин при соотношении массы шаров к массе реакционной смеси $\sim 20:1$ приводит к формированию продукта Co_2TiAl .
 10. Использование метода СВС-прессования для синтеза сплава Гейслера Co_2TiAl позволило снизить пористость полученных образцов с 35 до 3 %.
 11. Механоактивационная обработка порошковых смесей составов (2Fe+Ti+Al) и (2Cu+Ti+Al) в течение 24 мин приводит к формированию твердого раствора Ti и Al в $\alpha\text{-Fe}$, а в системе 2Cu-Ti-Al к формированию твердого раствора Ti и Al в Cu и образованию интерметаллида Cu_9Al_4 .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Вадченко, С.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механоактивированных смесей в системе Co-Ti-Al / С.Г. Вадченко, **М.Л. Бусурина**, Е.В. Суворова, Н.И.Мухина, И.Д. Ковалёв, А.Е. Сычёв // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – №1. – С. 58–64.

Vadchenko, S.G. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Mechanically Activated Mixtures in Co-Ti-Al /S.G. Vadchenko, **M.L. Busurina**, E. V. Suvorova, N.I. Mukhina, I.D. Kovalev, A.E. Sychev // Combustion Explosion and Shock Waves. – 2021. – V. 57. – №1. – P. 53–59. DOI: [10.1134/S0010508221010068](https://doi.org/10.1134/S0010508221010068)

2. **Бусурина, М.Л.** Синтез интерметаллидного сплава на основе системы Cu-Ti-Al: структурно-фазовый анализ и электрофизические свойства / **М.Л. Бусурина**, А.Е. Сычёв, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалёв // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 87-94.

Busurina, M.L. Synthesis of an Intermetallic Alloy Based on 2Cu-Ti-Al: Structure Analysis and Electrophysical Properties / **M.L. Busurina**, A.E. Sytshev, A.V. Karpov, N.V. Sachkova, I.D. Kovalev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – №1. – P. 1-7. DOI: [10.3103/S1067821221010053](https://doi.org/10.3103/S1067821221010053).

3. **Бусурина, М.Л.** Тепловой взрыв в системе 2Co-Ti-Al: горение, фазообразование и свойства / **М.Л. Бусурина**, И.Д. Ковалев, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова // ФГВ. – 2020. – Т. 56. – №3 – С. 78-85.

Busurina, M.L. Thermal explosion in a 2Co-Ti-Al system: combustion, phase formation, and properties / **M.L. Busurina**, A.E. Sychev, I.D. Kovalev, A.V. Karpov, N.V. Sachkova // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. – V. 56. – № 3. – С. 317-323. DOI: [10.1134/S0010508221010068](https://doi.org/10.1134/S0010508221010068).

4. **Бусурина, М.Л.** Электрофизические свойства сплава на основе 2Co-Ti-Al, полученного методом СВС-прессования / **М.Л. Бусурина**, А.В. Карпов, В.А. Щербачков, А.Н. Грядун, Н.В. Сачкова, А.Е. Сычев // Перспективные материалы. – 2020. – № 1. – С. 5–12.

Busurina, M.L. Electrophysical properties of 2Co-Ti-Al alloy produced by SHS pressing / **M.L. Busurina**, A.V. Karpov, V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, N.V. Sachkova, A.E. Sychev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Т. 11. – № 5. – С. 1060-1064. DOI: [10.1134/S207511332005007X](https://doi.org/10.1134/S207511332005007X)

5. **Бусурина, М.Л.** Особенности структуро- и фазообразования сплава Гейслера Fe_2TiAl в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / **М.Л. Бусурина**, А.Е. Сычёв, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалёв // Химическая физика. – 2020. – Т. 39. – № 11. – С. 39-47.

Busurina, M.L. Peculiarities of the structure and phase formation of the Fe_2TiAl Heusler alloy during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) / **M.L. Busurina**, A.E. Sytshev, A.V. Karpov, N.V. Sachkova, I.D. Kovalev // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – V. 14. – № 6. – P. 999–1006. DOI: [10.1134/S1990793120060020](https://doi.org/10.1134/S1990793120060020)

ПАТЕНТ. Бусурина М.Л., Сычев А.Е. «Способ получения интерметаллидных сплавов Гейслера на основе системы Ti-Al-Me», заявка №2020133005/05(060149), дата приоритета 06.10.20.