

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертацию Бусуриной Марии Леонидовны

**«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, структура и свойства сплавов Гейслера на основе системы Ti-Al-Me (Me = Co, Fe и Cu)»,** представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### **Актуальность избранной темы и выполненной работы**

Интенсивное развитие современных технологий обуславливает разработку новых высокофункциональных материалов, обладающих сразу несколькими практически значимыми свойствами. При этом ключевые физические свойства таких высокофункциональных материалов могут контролироваться изменением внешних условий (давлением, температурой, приложением электрического или магнитного поля). Интерметаллидные сплавы Гейслера общей формулы  $X_2YZ$  относятся к перспективным многофункциональным материалам, обладающих целым комплексом уникальных свойств: памяти формы, магнитокалорическими, магнитооптическими, термоэлектрическими, спин-поляризационными и многими др. В этой связи возникает интерес к развитию технологий получения интерметаллидов на основе сплавов Гейслера, как новых перспективных материалов для электроники и электротехники, поэтому разработка простых и производительных технологий получения интерметаллических соединений на основе сплавов Гейслера является актуальной научно-технической задачей. Такие технологии позволят избавиться от длительного и энергоемкого процесса дуговой переплавки, традиционно используемого для получения данного класса материалов, а применение для ее решения прогрессивного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), успешно применяемого для получения самых разных классов неорганических материалов, включая интерметаллиды, является вполне закономерным.

Работа Бусуриной М.Л. посвящена получению сплавов Гейслера систем Co-Ti-Al, Fe-Ti-Al и Cu-Ti-Al с использованием технологически простого метода СВС, исследованию механизмов структурообразования в процессе СВС, а также детальному исследованию свойств синтезированных продуктов. Сплавы Гейслера



на основе систем Co-Ti-Al, Fe-Ti-Al и Cu-Ti-Al являются перспективными многофункциональными материалами для микроэлектроники, спинтроники, например,  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$  в качестве проводящего слоя в псевдо-спиновых клапанах,  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  в качестве материалов для устройств хранения информации и электротехнической промышленности.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования Бусуриной М.Л., а также цели и задачи, поставленные в диссертации, не вызывают сомнения.

### **Содержание диссертационной работы**

Диссертация Бусуриной М.Л. состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных источников, состоящий из 179 наименований. Объем диссертации составляет 147 страниц.

*Во введении* диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения.

*Глава 1* содержит аналитический обзор публикаций, соответствующих теме диссертации. В обзоре дана 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. Представлено содержание 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. На основании изученной литературы сформулированы выводы, из которых вытекают цели и задачи диссертационной работы.



*Глава 2* представляет собой методическую часть работы, в которой описаны характеристики исходных компонентов для синтеза материалов, термодинамический метод анализа адиабатической температуры и равновесного состава продуктов химических реакций, экспериментальные методики и установки исследования характеристик процесса СВС, методы анализа свойств синтезированных продуктов. Среди методов аттестации полученных материалов стоит отметить такие современные методы как сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионной спектроскопией (СЭМ с ЭДС), дифференциально-термический анализ (ДТА), методы рентгеновской дифрактометрии с обработкой результатов по методу Ритвельда, измерения удельного электросопротивления в широком интервале температур от 80 до 1200 К, СКВИД-магнитометрия. Все изложенные методики позволяют детально и достоверно изучить как процесс горения реакционных составов для получения сплавов Гейслера, так и структуру и свойства синтезированных продуктов.

*В главе 3* представлены результаты исследований процесса СВС в системе 2Co-Ti-Al. Представлены особенности горения прессованных образцов из реакционной порошковой смеси. Показано, что методом СВС удалось получить пористый продукт, в котором содержание фазы Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , согласно рентгенофазовому анализу, составило не менее 99%. Детально исследована микроструктура синтезированного продукта с размером пор 50-100 мкм. Исследована эволюция фазового состава в процессе СВС с помощью метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Продемонстрирована возможность получения плотного продукта с остаточной пористостью 3% методом СВС-прессования. Установлено, что путем механоактивационной обработки реакционной смеси в течение 5 мин получается практически однофазный порошковый продукт  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . Представлен подробный анализ влияния механоактивации исходных компонентов на параметры синтеза и свойства получаемого продукта. Проведены исследования электрических и магнитных свойств продукта  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного методом СВС, и показано соответствие свойств полученного сплава свойствам  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ , синтезированного другими способами.



*В главе 4* рассматривается получение сплава Гейслера системы 2Fe-Ti-Al методом СВС. Показано, что фазообразование в системе 2Fe-Ti-Al в процессе СВС - довольно сложный процесс и в значительной степени зависит от условий эксперимента (размера частиц исходной смеси, исходной температуры и условий, теплопередачи и т. д.), поэтому формирование интерметаллидного сплава Гейслера Fe<sub>2</sub>TiAl стало возможным лишь при правильно подобранных условиях нагрева. При этом полностью однофазного продукта достичь не удастся, содержание фазы Гейслера Fe<sub>2</sub>TiAl составило 86,8 %. При исследовании микроструктуры синтезированного продукта отмечено, что размер частиц железа влияет на ширину межзеренной прослойки. Так как структурно чувствительное электросопротивление зависит от пористости материала, в работе было проведено уточнение значений электросопротивления Fe<sub>2</sub>TiAl с учетом пористости по уравнению Оделевского и показано, что полученная зависимость коррелирует с результатами работ других авторов. На основании результатов экспериментов, проведенных на слоевых системах (Fe+Al) и (Ti+Al), был предложен механизм фазообразования в системе 2Fe-Ti-Al в процессе СВС.

*Глава 5* посвящена получению сплава Гейслера в системе 2Cu-Ti-Al методом СВС. Показано, что синтез сплава происходит во фронтальном режиме горения со средней скоростью 16 мм/сек. Массовое содержание фазы Гейслера Cu<sub>2</sub>TiAl в синтезированном продукте составило 96,4 %. Проведено исследование электрофизических свойств полученного продукта. На температурной кривой электросопротивления обнаружен перегиб в районе 770-790 К, который автор связывает с возможными фазовыми переходами в данном интервале температур, но отмечает, что для более точного объяснения этого факта необходимы дополнительные исследования. Представлены результаты изучения высокотемпературной стабильности фазового состава синтезированного продукта, а также измерены магнитные свойства продукта синтеза.

### **Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для



исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, а также сопоставлением результатов с существующими литературными данными. Предложенные экспериментальные методики и проведенные исследования в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, получен один патент РФ на изобретение.

### **Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации**

Научная новизна результатов заключается в проведенном впервые детальном исследовании как самого процесса синтеза, так и свойств полученной методом СВС группы материалов на основе системы Ti-Al-Me. Впервые методом СВС получены сплавы на основе тройных интерметаллидных соединений  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$ , исследован их фазовый состав и микроструктура. Впервые на основе результатов исследования методами электронной микроскопии, динамической рентгенографии и проведением модельных экспериментов на слоевых образцах типа «сэндвич» предложены механизмы фазо- и структурообразования сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$  в процессе СВС. Измерены электрофизические и магнитные характеристики сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$ , полученных методом СВС. Показано, что характеристики синтезированных материалов сравнимы со свойствами аналогичных материалов, полученных другими методами. Исследованы физико-механические характеристики синтезированных материалов (плотность, пористость, микротвердость).

### **Научная и практическая значимость**

Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих в волне горения в процессе СВС сплавов Гейслера систем Ti-Al-Me. Выявлены закономерности, характеризующие влияние условий синтеза на параметры горения (скорость распространения фронта и температуру), микроструктуру и фазовый состав полученных материалов. Продемонстрирована



возможность синтеза тройных интерметаллидных сплавов на основе фаз Гейслера  $\text{Me}_2\text{TiAl}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) с помощью метода СВС. Показана возможность синтеза плотного интерметаллидного сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  методом СВС-прессования с пористостью менее 3%. Определены возможности применимости метода механоактивации для синтеза сплавов Гейслера в системах  $2\text{Me-Ti-Al}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ). Показано, что при определённых условиях получение сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  возможно после 5 мин механоактивационной обработки исходной реакционной смеси. Определены оптимальные параметры СВС для получения сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$ . Получены магнитные и электрофизические характеристики сплавов Гейслера  $\text{Me}_2\text{TiAl}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), синтезированных методом СВС.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существенном научном вкладе данного диссертационного исследования в развитие области применения процессов горения для получения функциональных материалов интерметаллидного типа и исследования свойств этих материалов. Практическая значимость работы определяется тем, что созданы научные основы для разработки экономически оправданной ресурсосберегающей СВС-технологии малотоннажного промышленного производства интерметаллидных сплавов Гейслера  $\text{Me}_2\text{TiAl}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) с уникальными свойствами для применения в электронике, электротехнике, аэрокосмической промышленности и медицине.

### **Замечания по диссертационной работе**

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Термодинамические расчеты адиабатической температуры и равновесного состава продуктов химических реакций проведены только для системы  $\text{Fe-Ti-Al}$ , и не проводились для систем  $\text{Co-Ti-Al}$  и  $\text{Cu-Ti-Al}$ . При этом в расчетном составе продуктов реакций системы  $\text{Fe-Ti-Al}$  нет фазы Гейслера  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$ , а в экспериментальных продуктах горения она обнаруживается, но объяснения этому не дается. Результаты термодинамических расчетов совсем не отражены в автореферате.

2. В диссертационной работе показано, что горение в системах  $2\text{Co-Ti-Al}$  и  $2\text{Fe-Ti-Al}$  происходит в режиме теплового взрыва, а в системе  $2\text{Cu-Ti-Al}$  в режиме



фронтального горения. В тексте диссертации не дается объяснения такому экспериментальному факту.

3. Для синтезированного сплава  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  приводятся результаты ионного картирования, полученные с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Почему аналогичные исследования не проводили для продуктов горения систем  $2\text{Fe-Ti-Al}$  и  $2\text{Cu-Ti-Al}$ ?

4. В диссертационной работе продемонстрировано, что методом механоактивации возможно получение однофазного продукта в системе  $\text{Co-Ti-Al}$ . Однако не дается пояснение, почему методом МА не удалось синтезировать целевой продукт в системах  $\text{Fe-Ti-Al}$  и  $\text{Cu-Ti-Al}$ .

5. В пятой главе указывается, что пересчет значений удельного электросопротивления синтезированного продукта  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$  проводили по уравнению Оделевского. Следовало бы привести это уравнение и конкретизировать, как именно проводили пересчет.

6. Синтезируемые методом СВС материалы перспективны для применения в электронике, поэтому в диссертации следовало бы отметить, как может влиять чистота исходных реагентов на свойства синтезируемого продукта.

7. В тексте диссертации отсутствует единообразие:

-используется термины, как «интерметаллидный», так и «интерметаллический»; сплав Гейслера либо соединение Гейслера;

- размерности величин то русским шрифтом, например, К (Кельвин), сек, то на некоторых рисунках обозначения английские.

8. В пункте «Публикации по теме диссертации» указано, что опубликовано 17 печатных работ, но в диссертации и автореферате эти публикации приведены лишь частично.

## **Заключение**

Однако в целом указанные замечания не могут снизить заметно ценность и значимость диссертационной работы Бусуриной М.Л. Она является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, содержит большое количество новых важных экспериментальных данных, выводы по результатам работе обоснованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Бусуриной М.Л. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи разработки метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  и  $\text{Cu}_2\text{TiAl}$  с уникальными свойствами, имеющей важное значение для развития отрасли знаний по применению процессов горения для получения функциональных материалов интерметаллидного типа. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., ред. от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Бусурина Мария Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,  
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор

Амосов  
Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: [egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru).

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Я, Амосов Александр Петрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела М.Л. Бусуриной.

Амосов Александр Петрович

10 ноября 2021 г.

Подпись А.П. Амосова удостоверяю.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»

доктор технических наук



Ю.А. Малиновская