

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института физики
прочности и материаловедения
Сибирского Отделения Российской
академии наук,
доктор технических наук

Е. А. Колубаев

«12» декабря 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Мурашкиной Татьяны Леонидовны **«Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса $C36 TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы

Развитие методов накопления и хранения водорода является одним из перспективных направлений современной водородной энергетики. Повышенный интерес к данному направлению исследований и разработок вызван наличием широкого спектра возможных применений этих материалов с различными эксплуатационными и сорбционными характеристиками. Ключевую роль при выборе материалов-накопителей водорода, обладающих оптимальными свойствами, играют структурно-фазовые превращения в процессе циклической сорбции/десорбции водорода, определяющие механизмы активации и деградации сорбционной емкости водорода, что является актуальными вопросами физики конденсированного состояния. Перспективными материалами-накопителями водорода являются интерметаллические соединения типа AB_2 на основе титана,

температуры и давления сорбции водорода которых входят в требуемые диапазоны. Однако слабо разработанной проблемой хранения водорода является стойкость материалов к циклическим процессам сорбции/десорбции, связанная со снижением сорбционной емкости водорода в результате образования новых фаз, накопления деформаций и дефектов кристаллического строения.

Предметом исследования диссертационной работы Т. Л. Мурашкиной является изменение структурно-фазовых состояний и накопление дефектов кристаллического строения в интерметаллическом соединении на основе титана при его взаимодействии с водородом. Принимая во внимание вышесказанное, актуальность диссертационной работы Т. Л. Мурашкиной сомнений не вызывает.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка условных обозначений и сокращений, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 151 страница, включая 60 рисунков, 6 формул, 19 таблиц и список литературы из 188 наименований.

Во **введении** дается краткое обоснование выбора темы диссертации, её актуальность, сформулирована цель, изложены научные положения, выносимые на защиту. Приведены методология и методы исследования, научная новизна полученных результатов, их достоверность, теоретическая и практическая значимость, личный вклад соискателя. Также приведены сведения об апробации результатов и публикациях автора по теме диссертации.

В **первой главе** сделан краткий обзор научной литературы, посвященный интерметаллическим соединениям фазы Лавеса, применяемых в качестве материалов-накопителей водорода, в частности, особенностям кристаллической структуры и укладки атомных слоев различных структурных политипов. Рассмотрены вопросы взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями, а также формирование гидридов в структуре фаз Лавеса. Приведены литературные данные о возможностях использования методов позитронной спектроскопии для исследования дефектной структуры материалов-накопителей водорода. Комплекс рассмотренных в данной главе вопросов и проведенный анализ привели автора к формулировке задач диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию методологии и методам исследования, позволяющим комплексно решать поставленные задачи. Представлена характеристика исходных материалов, в качестве которых служили порошки титана и хрома. Описан процесс получения интерметаллического сплава плавлением исходных порошков в плазме аномального тлеющего разряда, приведена схема и описание использованной ионно-плазменной установки. Кратко описаны основные дифракционные методы исследования состава и структуры синтезированного сплава, среди которых стоит выделить исследования изменения кристаллической структуры в процессе нагрева и насыщения водородом с использованием синхротронного излучения и метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Представлена методология исследования взаимодействия интерметаллического соединения с водородом, включая процедуру активационной обработки образцов. Описаны особенности анализа структурных дефектов интерметаллического соединения методами позитронной спектроскопии.

В **третьей главе** приведены результаты исследований синтеза интерметаллического соединения TiCr_2 структурного политипа С36 методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, полученные данными рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопией. Представлены результаты исследований методом позитронной спектроскопии микроструктуры образцов интерметаллического соединения TiCr_2 после их высокотемпературного вакуумного отжига. Эти исследования позволили определить время жизни позитронов в «бездефектной» решетке. Приведены результаты гидридного диспергирования синтезированного сплава с целью получения порошка. Описан процесс активационной обработки образцов интерметаллического соединения и экспериментальное обоснование её оптимальных параметров: температуры нагрева в диапазоне от 450 до 500 °С, времени выдержки в атмосфере водорода при давлении (1÷8) атм. не менее 10 минут. Результаты *in situ* исследований структурно-фазовых превращений и анализ дефектной структуры образцов позволили сформулировать механизм активационной обработки экспериментальных образцов интерметаллида TiCr_2 , заключающийся в формировании в них дефектов упаковки, которые способствуют диффузии водорода и улучшают кинетику гидрирования.

В четвертой главе проведены результаты исследования циклической стабильности образцов интерметаллического соединения $TiCr_2$ структурного политипа С36 в процессе сорбции/десорбции водорода. Представлены результаты комплексного анализа структурных изменений за один цикл сорбции/десорбции водорода при температуре 30 °С, а также после 5, 10 и 15 циклов, с использованием рентгеновской дифракции, просвечивающей микроскопии, позитронной и термодесорбционной спектроскопии. Описан механизм снижения сорбционной емкости водорода образцами интерметаллического соединения $TiCr_2$ со структурой фазы Лавеса в результате сорбции/десорбции водорода при температуре 30 °С.

Научная новизна

Решение поставленных в работе задач позволило диссертанту получить ряд новых научных результатов, из которого можно отметить следующие:

- установлено, что сплавление в плазме аномального тлеющего разряда смеси металлических порошков титана и хрома приводит к формированию интерметаллического соединения $TiCr_2$ со структурой фазы Лавеса (структурный политип С36) с параметрами решетки $a = 4,928 \text{ \AA}$, $c = 15,983 \text{ \AA}$;

– показано, что активационную обработку порошка интерметаллического соединения $TiCr_2$ структурного политипа С36 необходимо проводить при температуре не более 500 °С и времени выдержки в атмосфере водорода при давлении (1÷8) атм. не менее 10 минут;

– впервые выявлены закономерности взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением $TiCr_2$ со структурой фазы Лавеса (структурный политип С36). Показано, что циклические процессы сорбции/десорбции водорода приводят к формированию стабильного гидрида фазы Лавеса $TiCr_2H_x$ ($x \leq 0,5$) структурного политипа С36;

– выявлен механизм снижения сорбционной емкости водорода образцами интерметаллического соединения $TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода в диапазоне давлений от 0,05 до 8 атм. при температуре 30 °С;

– впервые определено время жизни позитронов, аннигилирующих из делокализованного состояния в кристаллической решетке образцов

интерметаллического соединения $TiCr_2$ со структурой фазы Лавеса (структурный тип C36), равное $\tau_F = (143 \pm 2)$ пс.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что полученные данные можно использовать для развития научных представлений о взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями со структурой фазы Лавеса. На основе такой информации появляется возможность более детально понять механизмы деградации сорбционных свойств образцов интерметаллидов при многократных процессах сорбции/десорбции водорода и изучить механизмы дефектообразования в слоистых кристаллических структурах. Более того, данные активационной обработки и сорбционных характеристик позволят разработать рекомендации для создания эффективных материалов-накопителей водорода с высокой сорбционной емкостью в сочетании с стойкостью к многократным циклам гидрирования/дегидрирования, отвечающим требованиям, предъявляемым к эффективным автономным источникам энергии.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов обеспечиваются корректностью постановки решаемых задач и их обоснованностью, применением комплексного подхода и современных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных, их непротиворечивостью с результатами, полученными другими научными группами.

Основные результаты диссертации обсуждены на международных конференциях и семинарах и в полной мере отражены в 10 научных публикациях, из них 6 опубликованы в научных журналах из списка ВАК, 2 статьи в журналах, входящих в базы данных Web of Science и/или Scopus, и 2 публикации в сборниках трудов международных конференций.

Диссертация написана ясным, технически грамотным языком, хорошо оформлена и содержит большое количество экспериментальных результатов, достаточных для их понимания, оценки и использования. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

По объектам исследования, методам проведения испытаний и содержанию работа соответствует п. 1 специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния «Экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов в зависимости от температуры и давления».

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации, основные положения и выводы.

Замечания по диссертационной работе:

1. В главе 3 в таблице 3.2 представлены параметры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в интерметаллическом соединении, однако непонятно откуда эти параметры были получены. Автору следовало бы привести исходные спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов.

2. Глава 3 диссертационной работы посвящена изучению роли структурных особенностей соединения $TiCr_2$ в процессах диспергирования и активационной обработки. Измельчение сплава проводили путем гидридного диспергирования, в результате которого полученный порошок содержит остаточное количество водорода. Однако в тексте диссертации не обсуждается влияние остаточного водорода в образцах сплава на процессы сорбции/десорбции, а также циклическую стойкость материала.

3. В тексте диссертации используются понятия эффективной, сорбционной и максимальной емкостей. Для полного понимания эффектов, возникающих в процессах активационной обработки, сорбции/десорбции и циклической стойкости интерметаллического соединения, следовало бы конкретизировать значения этих терминов.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. В целом, диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне.

Общая оценка диссертации

Структура и содержание диссертации Т. Л. Мурашкиной «Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса $S_{36} TiCr_2$ при

циклических процессах сорбции/десорбции водорода», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния представляет собой законченное исследование и соответствует всем требованиям действующего «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор Мурашкина Татьяна Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и содержание отзыва обсуждены и одобрены на заседании научного семинара лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы Института физики прочности и материаловедения СО РАН, протокол № 51 от 28 ноября 2019 г.

Отзыв составил

Советник директора по научно-организационным вопросам,

главный научный сотрудник лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы,

заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы,

доктор физико-математических наук

(01.04.07 – Физика конденсированного состояния),

профессор

Александр Иванович Лотков

«02» декабря 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Тел.: +7 (3822) 49-18-81,

E-mail: root@ispms.tomsk.ru;

Сайт: <http://www.ispms.ru>