

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.07, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 26 декабря 2019 года публичной защиты диссертации Мурашкиной Татьяны Леонидовны «Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса $S36 TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода» по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Присутствовали 19 из 24 членов диссертационного совета, из них 8 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния:

1. Багров В. Г., доктор физико-математических наук, профессор,
председатель диссертационного совета, 01.04.02
2. Киреева И. В., доктор физико-математических наук, старший научный
сотрудник, ученый секретарь диссертационного совета, 01.04.07
3. Бордовицын В. А., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.02
4. Войцеховский А. В., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.10
5. Давыдов В. Н., доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник 01.04.10
6. Дитенберг И. А., доктор физико-математических наук, доцент, 01.04.07
7. Ивонин И. В., доктор физико-математических наук, старший научный
сотрудник, заместитель председателя диссертационного совета, 01.04.10
8. Коротаев А. Д., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.07
9. Коханенко А. П., доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, 01.04.10
10. Мельникова Н. В., доктор физико-математических наук, 01.04.07
11. Потекаев А. И., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.07
12. Старенченко В. А., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.07
13. Толбанов О. П. доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.10
14. Трифонов А. Ю., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.02
15. Тюменцев А. Н., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.07
16. Чумляков Ю. И., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.07
17. Шаповалов А. В., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.02
18. Шарапов А. А., доктор физико-математических наук, профессор, 01.04.02
19. Эрвье Ю. Ю., доктор физико-математических наук, 01.04.10

Заседание провел председатель диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор Багров Владислав Гавриилович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить Т. Л. Мурашкиной ученую степень кандидата физико-математических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.07,
созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.12.2019 № 29

О присуждении **Мурашкиной Татьяне Леонидовне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr₂ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода»** по специальности **01.04.07** – Физика конденсированного состояния принята к защите 17.10.2019 (протокол заседания № 25) диссертационным советом **Д 212.267.07**, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11.04.2012).

Соискатель **Мурашкина Татьяна Леонидовна**, 1990 года рождения.

В 2013 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

В 2016 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Работает в должности ассистента отделения экспериментальной физики в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в отделении экспериментальной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, **Лидер Андрей Маркович**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отделение экспериментальной физики, заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры.

Официальные оппоненты:

Скрипов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория кинетических явлений, главный научный сотрудник

Шмаков Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория перспективных синхротронных методов исследования, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Томск, в своем положительном отзыве, подписанном **Лотковым Александром Ивановичем** (доктор физико-математических наук, профессор, советник директора по научно-организационным вопросам; лаборатория материаловедения сплавов с памятью формы, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник) указала, что развитие методов накопления и хранения водорода является одним из перспективных направлений современной водородной энергетики. Повышенный интерес к данному направлению вызван наличием широкого спектра

материалов с различными эксплуатационными и сорбционными характеристиками. Перспективными материалами-накопителями водорода являются интерметаллические соединения типа АВ2 на основе титана, температуры и давления сорбции которых входят в требуемые диапазоны. Однако слабо разработанной проблемой хранения водорода является устойчивость материалов к циклическим процессам сорбции/десорбции, связанная со снижением сорбционной емкости водорода в результате образования новых фаз, накоплении деформаций и дефектов. В связи с этим актуальность темы диссертации Т. Л. Мурашкиной, посвященной исследованию структурных изменений и накопления дефектов в интерметаллическом материале на основе титана при взаимодействии с водородом, не вызывает сомнения. Т. Л. Мурашкиной 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); показано, что активационную обработку порошка интерметаллического соединения $TiCr_2$ структурного политипа С36 необходимо проводить при температуре не более 500 °С; 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 С36). Полученные данные активационной обработки и сорбционных характеристик позволяют разработать рекомендации для создания эффективных материалов-накопителей водорода с высокой сорбционной емкостью в сочетании со стойкостью к многократным циклам гидрирования/дегидрирования, отвечающим требованиям, предъявляемым к эффективным автономным источникам энергии.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ (из них в зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, опубликовано 4 работы (в том числе 1 электронный журнал); в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science, опубликовано 2 работы), в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и /или Scopus, опубликовано 2 работы; в сборниках материалов международной конференции и международного семинара, прошедшего за рубежом, опубликовано 2 работы. Общий объем публикаций – 4,52 а.л., авторский вклад – 2,39 а.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Murashkina T. L.** Cyclic stability of the C36-type $TiCr_2$ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev, A. M. Lider // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, is. 13. – P. 6709–6719. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.150. – 0,7 / 0,55 а.л. (*Web of Science*).

2. **Murashkina T. L.** Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the $TiCr_2$ intermetallic compound of laves phase C36-type / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, E. N. Stepanova, R. S. Laptev, A. M. Lider // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, is. 21. – P. 10732–10743. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.154. – 0,75 / 0,6 а.л. (*Web of Science*).

3. **Мурашкина Т. Л.** Особенности изменения структуры интерметаллического соединения $TiCr_2$ фазы Лавеса C36 при гидридном диспергировании / Т. Л. Мурашкина, М. С. Сыртанов, Р. С. Лаптев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, № 10. – С. 172–177. – 0,4 / 0,3 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Murashkina T. L. Structural changes in C36 Laves phase intermetallic compound $TiCr_2$ during hydrogenation–dehydrogenation process / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 61, is. 10. – P. 1940–1946. – DOI: 10.1007/s11182-019-01621-2.

4. **Мурашкина Т. Л.** Метод получения кристаллической структуры типа C14 и C36 фаз Лавеса интерметаллических сплавов-накопителей на основе Ti–Cr / Т. Л. Мурашкина, М. С. Сыртанов, А. С. Шабунин, Р. С. Лаптев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 2. – С. 89–96. – DOI: 10.1134/S0207352819020100. – 0,5 / 0,4 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Murashkina T. L. The synthesis method of intermetallic alloys based on Ti–Cr with C14 and C36 Laves phases for hydrogen storage / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, A. S. Shabunin, R. S. Laptev // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2019 – № 1. – P. 146–153. – DOI: 10.1134/S1027451019010300.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **Ю. А. Абзаев**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Высшая математика» Томского государственного архитектурно-строительного университета, *без замечаний*.
2. **С. Н. Кульков**, д-р физ.-мат. наук, проф., заведующий лабораторией физики наноструктурных функциональных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, и **Е. В. Абдульменова**, канд. физ.-мат. наук, инженер лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, *без замечаний*.
3. **М. А. Корчагин**, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, *с замечанием*: в работе стоило бы дать объяснение противоречивым данным, представленным в третьей главе, согласно которым из результатов позитронной спектроскопии следует, что происходит снижение общей дефектности при активации интерметаллического соединения фазы Лавеса, однако

при этом показывается, что формируются дефекты упаковки, которые улучшают кинетику гидрирования.

4. **С. В. Степанов**, д-р физ.-мат. наук, начальник лаборатории физической химии Института теоретической и экспериментальной физики имени А. И. Алиханова Национального исследовательского центра Курчатовский институт, г. Москва, *с замечаниями*: 1) Автор ссылается на источник литературы [5*], который отсутствует в списке использованной литературы. 2) В изложении в автореферате содержания четвертой главы диссертации кратко приведены результаты исследования дефектной структуры методом позитронной спектроскопии интерметаллического соединения и гидрида. Данные результаты интересны специалистам, в том числе численные характеристики временных и импульсных компонент времени жизни позитронов. Описание же очень краткое, вероятно, эта информация более детально описана в самой диссертационной работе, так как, судя по публикациям, автор этими располагает данными.

5. **А. В. Панин**, д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией физики поверхностных явлений Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, *с замечаниями*: 1) В выводе № 6 автор утверждает, что движение частичных дислокаций сопровождается увеличением их плотности в субграницах матричной фазы, обусловленная образованием микродвойниковых границ. Это утверждение необходимо пояснить. Кроме того, не ясно, почему в этом случае, а, именно, на начальном этапе циклирования, снижается интенсивность компоненты τ_A , которая связана с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями. 2) На дифрактограмме, представленной в автореферате на рис. 3, отчетливо наблюдается смещение всех рентгеновских пиков в сторону больших углов при изохронном вакуумном отжиге, однако этот эффект никак не обсуждается.

6. **И. Е. Габис**, д-р физ.-мат. наук, проф., профессор кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, *с замечанием*: обилие пиков при разложении экспериментального спектра ТДС (рис. 15) вызывает вопрос о модели, на основе которой оно проводилось; необходимо учесть, что выделение водорода из гидридов связано со значительными тепловыми эффектами, которые, при недостаточном контроле температуры могут исказить форму ТДС кривых.

7. **Я. В. Зубавичус**, д-р физ.-мат. наук, главный эксперт Проектного офиса ЦКП «СКИФ» Федерального исследовательского центра Института катализа

им. Г. К Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями:* 1) При чтении автореферата возникает ощущение, что экспериментальные результаты разных методов анализировались разрозненно, независимо друг от друга, и автор не подчеркивает, каким образом в них проявляются одни и те же структурные изменения (один эффект проявляется как бы только в дифракции, другой – в позитронной спектроскопии, третий – в просвечивающей электронной микроскопии). 2) Было бы крайне полезно в Заключение сформулировать выводы о перспективах практического использования именно титульного состава $TiCr_2$ в качестве материала для хранения водорода.

В отзывах отмечается, что диссертация Т. Л. Мурашкиной посвящена исследованию эволюции структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 $TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода. Предметом структурных исследований были закономерности вариации физико-химического состояния, дефектной структуры и механизмов сорбционной емкости решеток при циклических процессах в $TiCr_2$ на основе методов растровой и просвечивающей микроскопии, рентгеноструктурного анализа, включая *in-situ*, термодесорбционной и позитронной спектроскопии. Т. Л. Мурашкиной синтезировано интерметаллическое соединение $TiCr_2$ фазы Лавеса структурного политипа С36 путём сплавления смеси металлических порошков титана и хрома в плазме аномального тлеющего разряда в атмосфере аргона; выявлены закономерности взаимодействия водорода с порошкообразным интерметаллическим соединением $TiCr_2$ фазы Лавеса С36, полученного гидридным диспергированием; продемонстрирована возможность качественного и количественного исследования дефектной структуры металлов и сплавов методом позитронной спектроскопии; установлено, что циклические процессы сорбции/десорбции водорода приводят к формированию стабильного гидрида $TiCr_2H_x$ структурного политипа С36. Наиболее важным научным результатом диссертационной работы следует считать установление механизмов активационной обработки и деградации сорбционной емкости интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 $TiCr_2$. Исследование вносит вклад в развитие физики конденсированного состояния и направлено на расширение имеющихся знаний в области физики сорбции водорода в

интерметаллиде TiCr_2 . Полученные результаты позволят вести целенаправленный поиск способов синтеза материалов, стойким к циклическим нагрузкам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **А. В. Скрипов** является известным специалистом в области физики конденсированного состояния, в частности, в области экспериментального изучения особенностей диффузионного движения атомов водорода в фазах Лавеса; **А. Н. Шмаков** хорошо известен экспериментальными исследованиями структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды рентгенодифракционными методами; в **Институте физики прочности и материаловедения СО РАН** работают высококвалифицированные специалисты, известные своими достижениями в области экспериментальных исследований металлических соединений на основе титана, а также структурно-фазового состояния и дефектной структуры интерметаллидов в присутствии водорода.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция деградации сорбционной емкости интерметаллических соединений структурного политипа С36 в процессах сорбции/десорбции на основе анализа эволюции дефектной структуры и структурно-фазового состояния;

предложен оригинальный метод синтеза интерметаллического соединения TiCr_2 структурного политипа С36 методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда;

доказано, что активационная обработка интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr_2 после гидридного диспергирования заключается в упорядочивании упаковки слоев с образованием дефектов упаковки, обеспечивая предпочтительный путь диффузии для водорода.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения, вносящие вклад в расширение представлений о механизмах дефектообразования и деградации сорбционных свойств соединений фазы Лавеса С36 TiCr_2 при циклических процессах сорбции/десорбции водорода;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс существующих базовых методов исследования, в том числе рентгенодифракционные методы с применением синхротронного излучения, сканирующая и просвечивающая микроскопия, позитронная и термодесорбционная спектроскопия и анализ изотерм давление-состав;

изложена последовательность изменения дефектной структуры при термической обработке интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr₂;

изучены причинно-следственные связи формирования стабильного гидрида фазы Лавеса TiCr₂H_x (x≤0,5) структурного политипа С36.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены перспективы практического применения интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr₂ для дальнейшей разработки эффективных материалов-накопителей водорода;

представлены методические рекомендации по получению порошка интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr₂ методом гидридного диспергирования.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученные результаты могут быть использованы в научных коллективах, исследующих и синтезирующих интерметаллические материалы-накопители водорода: в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка); Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург); Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург); Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск); Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск); Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск); Национальном исследовательском Томском государственном университете, в том числе в Сибирском физико-техническом институте имени академика В. Д. Кузнецова, а также в других научных и образовательных учреждениях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

использованы современные взаимодополняющие методы и методики исследования физико-химических свойств интерметаллических соединений;

теория основана на современных представлениях и классических моделях взаимодействия водорода с металлами и сплавами, а также данных, опубликованных в отечественной и зарубежной научной литературе по физике конденсированного состояния;

идея базируется на общеизвестном факте о том, что снижение сорбционной емкости материалов-накопителей водорода обусловлена формированием ловушек водорода;

использованы хорошо апробированные современные взаимодополняющие методы и методики исследования физико-химических свойств интерметаллических соединений;

установлено качественное согласие результатов диссертационной работы с соответствующими экспериментальными данными, представленными в многочисленных источниках.

Научная новизна работы заключается в том, что автором впервые исследована структура и сорбционные свойства интерметаллического соединения фазы Лавеса $S36 \text{ TiCr}_2$, полученного плавлением в плазме аномального тлеющего разряда; описаны физические механизмы активационной обработки и снижения сорбционной емкости; выявлены закономерности взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением, приводящие к формированию стабильной гидридной фазы со стехиометрическим составом близким к фазе $\text{TiCr}_2\text{H}_{0,5}$.

Личный вклад соискателя состоит в: непосредственном участии в определении цели и постановке задач исследования, выполнении основного объема экспериментальных исследований, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций по теме диссертации. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично либо в соавторстве, когда соискатель принимал активное участие на всех этапах выполнения.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с описанием механизмов активационной обработки и деградации сорбционной емкости интерметаллического соединения $TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции, имеющей значение для развития физики конденсированного состояния.

На заседании 26.12.2019 диссертационный совет принял решение присудить **Мурашкиной Т. Л.** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 8 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета



Багров Владислав Гаврилович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Киреева Ирина Васильевна

26.12.2019