

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института структурной макрокинетики
и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской академии наук (ИСМАН)
Профессор, чл.-корр. РАН



М.И. Алымов

2022 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Корте Шакти Тания

на тему: «Получение композиционных материалов на основе алюминия с добавками микро- и наночастиц гексагонального нитрида бора», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы

Повышение прочности материалов на основе алюминия при комнатной и высокой температурах безусловно является крайне актуальной научно-технической задачей. Для решения этой задачи в работе Корте выбран метод дисперсного упрочнения, а в качестве упрочняющей дисперсной фазы выбран гексагональный нитрид бора (h-BN). Аналогично хорошо известному графену листы h-BN также обладают сверхвысокой механической прочностью на разрыв, однако в отличие от углерода нитрид бора может вступать в реакцию с алюминием с образованием химически инертных частиц AlB_2 и AlN , которые могут выступать в качестве вторичных упрочняющих дисперсных фаз совместно с первичной фазой h-BN. В этой связи работа посвящена изучению фазообразования в системе Al- h-BN и определению концентрации первичной и вторичных фаз в зависимости от режимов шарового размола и искрового плазменного спекания. Хочется отметить, что, по крайней мере в системе Al- h-BN, это первое такое целенаправленное, подробное и систематическое исследование образования дисперсных упрочняющих фаз за счет реакционного взаимодействия матрицы и первичной дисперсной фазы.

В диссертационной работе изучены составы фаз, их локализацию в композите и установлено, что одновременное присутствие в алюминиевой матрице трех дисперсных фаз: h-BN, AlB_2 и AlN приводит к максимальному уровню механических свойств

композиционного материала. Целью работы является создание композитов на основе алюминия с улучшенными механическими характеристиками в интервале температур от 25 до 500 °С на основе установления закономерностей влияния концентрации, размера и морфологии первичных и вторичных фаз, образующихся при взаимодействии h-BN с алюминием при дисперсном упрочнении микронными и наноразмерными частицами гексагонального нитрида бора (h-BN) и в процессе искрового плазменного спекания.

Актуальность работы подтверждается тем, работа выполнялась в рамках программ повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № K2-2020–015 «Исследования механизмов консолидации и формирования структуры перспективных металлических сплавов и керметов в условиях электроискрового плазменного и импульсного флеш-спекания», грант НИТУ «МИСиС» № K2A-2018-037, по теме исследования «Синтез гетерогенных металлокерамических наноструктур на основе алюминия, алюминиевых сплавов и нитрида бора для получения конструкционных материалов», грант НИТУ «МИСиС» № K2-2018-013 по теме «Получение новых металлических и керамико-металлических композитов с использованием перспективных методов консолидации материалов и исследование механизмов формирования их структуры», а также государственного задания №11.937.2017/П по теме: «Разработка технологических основ масштабируемого производства легких и прочных композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных наночастицами гексагонального нитрида бора».

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Ш.Т. Кorte состоит из введения, обзора литературы, описания используемых материалов и экспериментальных методов, 4 глав с результатами исследований и списка использованной литературы. Диссертационная работа имеет общий объем 145 страниц, содержит 15 таблиц, 82 рисунки и 220 литературных ссылок.

Во введении описана актуальность работы, сформулированы цель работы и основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость. Приведены данные по апробации работы и описана структура работы.

В первой главе проводится анализ научно-технической литературы, посвященной свойствам композитов на основе Al и его сплавов, также кратко рассматриваются механизмы, отвечающие за пластичность материалов: диффузионный и дислокационный механизмы пластичности. В обзоре подчеркивается, что комбинация шарового размола и искрового плазменного спекания позволяет изготовить металломатричные композиты с высокими механическими свойствами за счет улучшения контакта между частицами, а

также контролируемого образования вторичных фаз в результате взаимодействия алюминия с первичными керамическими фазами.

Второй главе содержит информацию об исходных материалах, используемых в работе, описано оборудование и методы исследования. Приведены СЭМ изображения исходных порошков алюминия и нитрида бора. Приведены режимы и параметры приготовления смесей и далее самих композитов, а также подробно описан процесс получения наночешуек из микронного порошка нитрида бора методом шарового размола. Описаны характеристики оборудования, использованного для определения механических свойств композитов, а также для исследования микроструктуры, фазового состава и морфологии материалов.

В третьей главе изучено образование фаз AlN и AlB_2 при взаимодействии Li_3N или B с алюминиевой матрицей. Установлено, что эти фазы приводят к повышению механической прочности композита при их содержании 3-5 масс. %. Однако наилучшие механические свойства наблюдаются у образцов Al/BN , в которых одновременно присутствуют три фазы: h-BN , AlB_2 и AlN . AlN и AlB_2 образуются в результате реакционного взаимодействия Al и h-BN в процессе консолидации КМ методом искрового плазменного спекания. Наночастицы AlB_2 образуются внутри зерен Al в результате диффузии атомов бора и способствуют пиннингу дислокаций; атомы N сегрегируют на границах зерен Al с образованием двумерных частиц AlN , которые препятствуют росту зерен алюминия. Таким образом, наличие многокомпонентной дисперсной системы способствует активации различных механизмов упрочнения алюминия.

В четвертой главе приведены оптимальные параметры расслоения микрочастиц h-BN при шаровом размоле для получения наноструктур BN . Установлено, что обработка в этиленгликоле обеспечивает высокий выход однородных и недеформированных наночешуек h-BN со средним размером 300–600 нм и толщиной примерно 20–50 нм за минимальное время обработки 20 мин. Полученные наночешуйки BN использованы в качестве упрочняющей фазы для синтеза металлокерамических композитов методом искрового плазменного спекания. В результате проведенного исследования сделан вывод, что высокие механические свойства композита, содержащего 1 масс.% наночастиц BN , связаны с зернограничным механизмом упрочнения за счет наноструктурированных межзеренных границ раздела алюминия. Пластичность композита связана с пластичностью зерен алюминия.

В пятой главе приведены результаты изучения микроструктуры, фазового состава и механической прочности композитов. Показано, что максимальная прочность на разрыв, 405 МПа, наблюдается для композита с 2 масс.% BN , а при дальнейшем увеличении

содержания нитрида бора прочность уменьшается. При 300 °С для материала Al-2%BN наблюдается значительное увеличение прочности до 300 МПа по сравнению с исходным порошком алюминия (178 МПа). При более высокой температуре, 500 °С, добавление 2 масс.% h-BN прочность композита составляет 240 МПа. При комнатной температуре предел прочности на сжатие исходного порошка Al составляет 167 МПа, в то время как добавление 2 масс.% нанопорошка BN приводит к увеличению прочности до 502 МПа. При температуре 300 °С прочность на сжатие композита снижается до 346 МПа (Al-2%BN). В главе объяснено, что высокие значения прочности и относительного удлинения до разрушения композитов объясняется образованием микроструктуры из микронных зерен Al, которые обеспечивают высокую пластичность, по границам которых находится каркас из фаз Al_2O_3 , $AlN(O)$ и h-BN придающих высокую прочность композитам. Описано, что присутствие этих фаз инициирует одновременную реализацию различных механизмов упрочнения, таких как увеличение прочности за счет уменьшения размера зерен, зернограницное упрочнение и закрепление дислокаций на границе зерна.

В шестой главе высокопрочные композиты на основе Al, упрочненные h-BN (1, 3 и 5 масс.%), были впервые получены из порошковых смесей отдельных элементов с помощью комбинации высокоэнергетического шарового размола и искрового плазменного спекания. Подобраны составы многокомпонентных матриц на основе Al, соответствующие составам сплавов Al серий 2xxx и 7xxx. Показано, что наилучший комплекс механических свойств был достигнут для композитов, упрочненных 3 масс.% BN. Так твердость Al7-3%BN увеличилась на 34%, а Al2-3%BN - на 62%, по сравнению с их аналогами без нитрида бора. Показано, что максимальная прочность на растяжение при 25 °С наблюдается для образца Al7-3%BN и составляет 310 МПа; при 350°С, прочность снижалась до 276 МПа и при 500°С, прочность составила 187 МПа. Прочность композита Al2-3%BN при 25 °С оказалась ниже, чем прочность Al7-3%BN и составила 253 МПа, однако термическая стабильность свойств у этого материала оказалась выше, чем у Al7-3%BN. Это проявилось в том, что при нагреве его прочность при растяжении уменьшилась очень незначительно: всего на 4% при 300 °С и 6% 500 °С. В результате, при 350 °С прочность была 227 МПа и при 500 °С прочность Al2-3%BN превысила прочность Al7-3%BN и составила 221 МПа.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе приведены выводы, обобщающие полученные автором научные и практические результаты. Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Размол микронного порошка гексагонального нитрида бора в шаровой вращающейся мельнице в этиленгликоле обеспечивает эффективное расслоение частиц с

образованием однородных и недеформированных наночешуек h-BN размером 300-600 нм и толщиной 20–50 нм.

2. Выявлены особенности формирования фаз при химическом взаимодействии частиц Al и h-BN в процессах шарового размола и искрового плазменного спекания, заключающиеся в том, что выделения фазы AlB_2 формируются внутри зерен Al, а фазы AlN - в виде тонких слоев вдоль границ зерен Al.

3. Одновременное образование дисперсных фаз h-BN, AlB_2 , AlN в алюминиевой матрице приводит к максимальному уровню механических свойств композиционного материала, обеспечивая предел прочности на растяжение 380 МПа и 170 МПа соответственно при 25 °C и 500 °C.

4. Установлено, что высокие механические свойства дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитов с матрицами соответствующего литым сплавам марки Al2014 и Al7075 обусловлены образованием многофазной дисперсной системы, состоящей из интерметаллидных включений в системах Al-Cu и Al-Cu-Mg, h-BN, а также вторичных фаз AlB_2 , SiN_x и $MgB_2/Mg_3(BO_3)_2$, образовавшихся в результате химического взаимодействия h-BN с Al, Si и Mg.

5. Использование смеси бидисперсного нанопорошка Al с включениями микронных частиц Al и наночастиц h-BN (2 вес.%) позволяет сформировать двухуровневую структуру композита, состоящую из микронных зерен Al, окруженных композиционным материалом с зёрнами Al размером 120-450 нм и армирующими включениями фаз AlN, Al_2O_3 и h-BN размером 50-100 нм, что обеспечивает повышенный предел прочности на растяжение и сжатие при температурах 25, 300 и 500 °C, а также высокое относительное удлинение.

Практическая значимость выполненных исследований подтверждена регистрацией в депозитарии НИТУ «МИСиС» ноу-хау: «Способ получения металломатричного композиционного материала на основе алюминия» № 05-457-2022 ОИС от 21 февраля 2022 года. Разработан композиционный материал Al/h-BN, обладающий одновременно высокой механической прочностью и пластичностью. В компании ООО «КИАМ» проведены испытания разработанных в НИТУ «МИСиС» композиционных материалов. На основе полученных результатов даны рекомендации к их применению в качестве узлов поршней двигателей внутреннего сгорания.

Степень обоснованности и достоверности научных положений

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объёмом экспериментальных данных, применением широкого спектра современного экспериментального и исследовательского

оборудования и глубоким анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями материаловедения.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям, публикации и апробация

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации. Правильно установлены цели и задачи исследования, получены композиты с повышенными механическими свойствами. Экспериментальные результаты представлены в виде графиков, таблиц, схем и фотографий, и также текста, их описывающего. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Результаты работы прошли апробацию на 4 международных конференциях, опубликованы в 4 статьях в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of science и получено 1 ноу-хау.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации результаты доведены автором до уровня, который позволяет рекомендовать их для практического использования к применению, например в качестве деталей поршней двигателей внутреннего сгорания (ДВС). К их числу относятся ООО «ТПП «Алтай»», ООО ПТП «Поршень» и другие. Целесообразно продолжить работу с целью изготовления опытных образцов деталей поршней ДВС и испытаний их эксплуатационных характеристик.

Замечания по диссертационной работе

Диссертация написана доступным языком и хорошо оформлена, однако, текст диссертации содержит орфографические ошибки. При общем положительном мнении о работе в целом, по тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) Глава 3, рисунок 25, отсутствует этап образования шейки, предшествующий разрушению. Тоже встречается и далее на нескольких графиках (рис. 46). Поэтому не понятно, достигнут ли предел прочности материала.
- 2) При использовании Li_3N в качестве дисперсной добавки не учтено влияние лития на термомеханические свойства материала. Следовало привести прочность Al/Li композитов с содержанием лития, соответствующим данной работе.
- 3) При приготовлении композитов, имеющих средний состав, соответствующий сплавам Al_{2xxx} и Al_{7xxx} , были получены гетерогенные, многокомпонентные образцы. Это было сделано планомерно? Т.е. стояла задача получить именно многокомпонентную систему, или это вызвано техническими трудностями, например отсутствием порошков этих сплавов?

- 4) На некоторых графиках не приведена погрешности измерений прочности материалов.
- 5) Показано, что в результате реакции алюминия и нитрида бора образуются борид и нитрид алюминия, однако эта реакция не прошла до конца и в образцах присутствуют частицы непрореагировавшего гексагонального нитрида бора. Поэтому следовало исследовать термостабильность свойств полученных композиционных материалов.
- 6) Следовало также исследовать предел прочности на изгиб, ударную вязкость и трибологические свойства полученных материалов для оценки возможности их практического использования.

Сделанные замечания не влияют на положительную в целом оценку диссертационной работы Корте Ш.Т. Работа выполнена на высоком научном уровне. Цели и задачи диссертационной работы достигнуты, работа имеет научную и практическую значимость, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Заключение

Диссертационная работа «Получение композиционных материалов на основе алюминия с добавками микро- и наночастиц гексагонального нитрида бора» представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи в области материаловедения - получение композитов с созданием композитов на основе алюминия с улучшенными механическими характеристиками в интервале температур от 25 до 500 °С. В работе решен ряд важных задач, имеющие существенное фундаментальное и практическое значение. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы и отражает основные полученные результаты.

Считаем, что диссертационная работа Корте Ш.Т., по экспериментальному, методическому и теоретическому уровням, объёму работы, научной новизне, научной и практической значимости, актуальности полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор, Корте Шаки Таня, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Корте Шаки Таня на заседании секции

Ученого совета ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» 23
мая 2022 г., протокол № 5

Данные ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН).

Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8

Тел.: +7(496)5246376, e-mail: isman@ism.ac.ru

Председатель секции Ученого совета
ИСМАН, главный научный сотрудник
Лаборатории жидкофазных СВС-
процессов и литых материалов ИСМАН,
доктор технических наук, профессор



Юхвид
Владимир Исаакович

Рецензент
Зам. директора ИСМАН по научной работе,
доктор технических наук по специальности
01.04.17 химическая физика, горение и
взрыв, физика экстремальных состояний
вещества



Санин
Владимир
Николаевич

Ученый секретарь ИСМАН
кандидат технических наук



Петров
Евгений
Владимирович