МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)**
Ленинский проспект, 4,стр.1, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
http://www.misis.ru
E-mail: kancela@misis.ru
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор
_____ М. Р. Филонов
«___» _____ 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рыбакова Антона Дмитриевича
«Применение различных форм углерода для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы исследования

Алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), дисперсно-армированные частицами тугоплавкой керамики, представляют интерес, в первую очередь, из-за своих высоких значений показателей удельной прочности и износостойкости, в том числе при повышенных температурах. Данные металломатричные композиты находят широкое применение в автомобилестроении и авиастроении для изготовления деталей двигателей и тормозных систем. Как правило, такие материалы изготавливают на основе матрицы промышленных алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида кремния SiC и оксида алюминия Al_2O_3 размером до 50 мкм и с содержанием до 25 об.%. Но таким АМКМ присущи следующие недостатки: низкая трещиностойкость, плохая механическая обрабатываемость, невысокая твердость и прочность при повышенных температурах. Для преодоления этих недостатков используются такие направления как переход от армирующих частиц микронного размера к высокодисперсным субмикронным (0.1 – 1 мкм) и наноразмерным (менее 0.1 мкм) частицам, а также применение карбида титана TiC в качестве армирующей фазы вместо SiC и Al_2O_3. Из-за близости кристаллических решеток ГЦК TiC и и α-Al, более высоких значений твердости и прочности, армирующие частицы TiC способны придать АМКМ комплекс свойств, превосходящий другие дисперсно армированные композиты на алюминиевой матрице. Композиционные материалы системы Al-TiC можно получать как путем введения в состав алюминиевой матрицы частиц заранее приготовленного порошка карбида титана (ex-situ), так и путем синтеза частиц TiC в матрице алюминия непосредственно во время изготовления АМКМ (in-situ). Методы in-situ являются более привлекательными как с экономической, так и технической точек зрения, так как готовые тонкие порошки микронного размера, субмикронные порошки и, особенно,

нанопорошки TiC обладают высокой стоимостью, а in-situ синтез TiC способен обеспечивать высокую термодинамическую стабильность, более плотный контакт и адгезию между матрицей и частицами TiC со свежей чистой поверхностью, так эти частицы образуются непосредственно в матрице.

Среди in-situ методов большой интерес представляет применение простого и энергосберегающего метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) карбида титана. С 2001 года в СамГТУ проводились систематические исследования синтеза литых АМКМ, армированных частицами TiC, с применением стехиометрической смеси порошков титана и технического углерода (сажи) для реализации реакции СВС карбида титана в расплаве алюминия. Изначально наилучшее сочетание механических свойств показали композиты с содержанием 10мас.% TiC в виде частиц размером 2-4 мкм. В дальнейшем разбавление шихты инертными добавками, замена исходных порошков чистых элементов на их прекурсоры, использование флюсов позволило снизить размер частиц армирующей фазы в этом композите до высокодисперсного субмикронного и наноразмерного уровня. Однако полученные результаты нельзя считать окончательными, поскольку при использовании технического углерода (сажи) в качестве источника углерода остались не до конца решенными вопросы полноты протекания СВС-реакции, равномерности распределения частиц по его объему, образования побочных фаз, пористости композита. Применение не только сажи, но и других, особенно новых, химически более активных форм углерода в качестве источника углерода в шихте Ti+C, для решения этих вопросов и определило актуальность настоящей диссертационной работы.

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые было проведено сравнительное исследование влияния различных форм углерода (активированного углерода марок БАУ и АГ-2, коллоидного графита марки С-1, технического углерода (сажи) марок Т 900 и П 701, углеродных нанотрубок (УНТ) марки «Таунит») на СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов. Впервые проведен сравнительный термодинамический анализ протекания реакции Ti+C=TiC в алюминиевых расплавах при использовании различных углеродных форм. Рассчитаны адиабатические температуры и состав продуктов реакции, определены оптимальные интервалы начальных температур расплавов для реализации СВС целевой фазы TiC. Впервые исследовано смешивание и горение смеси Ti+УНТ без инертного разбавления металлом. Впервые экспериментально исследовано и сравнено влияние УНТ «Таунит», активированного угля марок БАУ и АГ-2 и коллоидного графита С-1 на процесс СВС частиц карбида титана в матричных системах Al и Al-5%Cu. Впервые определено влияние УНТ «Таунит», активированного угля марок БАУ и АГ-2 и коллоидного графита С-1 на физические, технологические и механический свойства полученных с применением процесса СВС алюмоматричных композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC.

Практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы

Технология изготовления литых алюмоматричных композиционных материалов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC с применением процесса СВС дополнена результатами использования таких форм углерода как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки в качестве источника углерода в шихте Ti+C с обеспечением

инициирования реакции СВС в алюминиевом расплаве и дисперсного армирования целевой фазой TiC. Определены оптимальные углеродные формы (технический углерод марки П-701 и УНТ марки «Таунит»), позволяющие получить наиболее удовлетворительные структуру и свойства в конечных литых композитов на основе алюминия. Результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что применение таких углеродных форм как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки не дает преимуществ перед применением технического углерода (сажи) для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов, поэтому для практического применения при изготовлении таких АМКМ методом СВС рекомендуется использовать такую форму углерода как технический углерод (сажа).

Результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и используется для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Как следует из представленных в приложении к диссертации актов испытаний разработанных АМКМ, результаты и выводы диссертации могут быть использованы для изготовления износостойких деталей узлов трения и автомобильных двигателей, а также в качестве легких конструкционных материалов для изготовления деталей нефтепромыслового оборудования с облегченным весом. Кроме того, эти результаты могут быть использованы в вузах при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов».

Публикации и апробация основных положений работы

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 17 научных публикациях, включая 2 статьи в изданиях из перечня ВАК, 3 статьи в изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, 8 статей в журнале «Современные материалы, техника и технологии», ининдексируемом в РИНЦ. Основные положения работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 6 международных и 2 всероссийских конференциях.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 157 наименований. Диссертация изложена на 186 страницах и содержит 114 рисунков и 22 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, обозначаются цель и задачи исследований, отражена научная новизна работы и ее практическая значимость. Излагаются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях, структуре и объеме диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Излагаются общие сведения об алюмоматричных композиционных материалах. Рассматриваются методы изготовления алюмоматричных композиционных материалов: твердофазные и жидкофазные, ex-situ и in-situ, характеризуются их достоинства и недостатки. Подробно рассматривается применение метода СВС для синтеза композиционных материалов на алюминиевой матрице, дисперсно-упрочненных частицами карбида титана, и его преимущества. Приводится обзор углеродных форм и их применение для армирования АМКМ углеродом и карбидом титана. В результате

анализа литературных данных формулируются цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приводится описание и характеристики исходных материалов, используемых для получения КМ на алюминиевой основе, в том числе следующих форм углерода: активированный углерод марок БАУ и АГ-2, коллоидный графит марки С-1, технический углерод (сажа) марок Т-900 и П-701, многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит». Приведена методика подготовки исходной порошковой шихты, проведения процесса СВС в расплаве и получения экспериментальных образцов АМКМ. Описываются методики термодинамического анализа, отбора проб для исследования синтезированных образцов АМКМ, исследования их физических, механических и литейных свойств, проведения металлографического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов, статистической обработки данных.

В третьей главе приведены результаты термодинамических расчетов возможных химических реакций в системах исходных порошковых реагентов (Ti+C) с активирующей добавкой соли 2%Na_2TiF_6 в расплавах алюминия Al и алюминиевого сплава Al-5%Cu с различной начальной температурой для получения АМКМ Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC с применением форм углерода, для которых известны энтропии и энтальпии образования в стандартных условиях (графит, алмаз, технический углерод (сажа), фуллерен C_{60}, фуллерен C_{70}, УНТ). Результаты расчетов в системе Al-10%TiC показывают, что такие формы углерода как графит, C_{60}, C_{70}, УНТ демонстрируют более высокую химическую активность и позволяют синтезировать карбид титана в полном объеме без примесей побочных фаз Al_4C_3 и Al_3Ti при начальных температурах компонентов 1000 К, которая на 200 К меньше, чем в случае применения технического углерода и алмаза. Термодинамический расчет также показывает, что добавка в состав начальных компонентов соли Na_2TiF_6 в результате взаимодействия с алюминием приводит к образованию легкогазифицирующихся соединений алюминия, натрия и фтора, способных оказывать рафинирующее воздействие на матричный расплав. Подобные результаты термодинамических расчетов получаются и в случае синтеза алюмоматричного композита Al-5%Cu-10%TiC. Дополнительным фактором здесь является образование фазы алюминида меди $CuAl_2$, присутствие которой способствует повышению дисперсности фазы карбида титана. В наибольшем количестве данная фаза $CuAl_2$ формируется при использовании технического углерода. Результаты термодинамических исследований показывают, что для получения композитов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC более предпочтительно использование таких форм углерода как графит, технический углерод (сажа), фуллерены C_{60} и C_{70}, УНТ.

В четвертой главе исследуются смешиваемость и прессуемость, а также процесс горения в шихтовых двойных смесях Ti+C, содержащих титан марки ТПП-7 и различные формы углерода, кроме фуллеренов C_{60} и C_{70}, которые являются сложными в производстве и дорогими. Показано, что активированный уголь марок БАУ и АГ-2 характеризуется наименьшей степенью смешиваемости с порошком титана марки ТПП-7, в то время как порошки графита С-1, технического углерода Т-900 и П-701, углеродные нанотрубки «Таунит» показывают удовлетворительную степень смешиваемости. Шихтовые смеси на основе порошков БАУ и АГ-2 не обладают прессуемостью, то есть способностью образовывать прессовки заданной формы под действием внешнего давления и удерживать эту форму после снятия нагрузки при давлении 15 кг/см^2. На основе остальных углеродных форм получены формованные брикеты шихтовых смесей достаточной прочности. Инициирование горения проводилось при использовании зажигательной термитной смеси из

Fe_2O_3 и Mg. Показано, что гри горении двойных смесей Ti+C без разбавления инертным материалом, например, металлом, при использовании любой исследованной формы углерода, в том числе УНТ, карбид титана синтезируется не в виде высокодисперсных субмикронных или наноразмерных частиц, а в виде пористого каркаса спекшихся частиц с размером от 2 до 50 мкм.

В пятой главе показаны результаты экспериментальных исследований по влиянию углеродных форм на процесс протекания СВС в расплаве алюминия и на структуру экспериментальных образцов алюмоматричных композитов. Данные экспериментов синтеза материала Al-10%TiC показывают, что все рассмотренные в работе формы углерода являются реакционноспособными и образуют карбид титана в результате реализации процесса СВС в расплаве чистого алюминия. При этом расплав играет роль разбавителя, способствует уменьшению размера частиц синтезируемого карбида титана и образованию его в высокодисперсном виде субмикронных частиц. Однако формирования композиционного материала Al-10%TiC оптимального фазового состава удается достичь с использованием только технического углерода марки П-701. Здесь карбид титана образуется в матрице КМ в виде отдельных, не спекшихся частиц с размером 200-500 нм, при этом синтезированная карбидная фаза в КМ близка к стехиометрическому составу, а отсутствие углерода в матричной основе указывает на полноценное протекание СВС-реакции. Остальные углеродные формы не способствуют достаточной полноте прохождения СВС, а также приводят к формированию нежелательной побочной фазы Al_3Ti.

В расплаве сплава Al-5%Cu формирование композиционного материала Al-5%Cu-10%TiC с оптимальными параметрами возможно только с применением технического углерода марки П-701 и углеродных нанотрубок «Таунит». При использовании П-701 синтезированная фаза карбида титана представляет собой разделенные частицы блочной формы с размером 100-200 нм. При использовании УНТ «Таунит» наблюдается достаточно равномерное распределение небольших скоплений и включений отдельных частиц карбидной фазы, но значительно более крупного размера 250-800 нм. Применение БАУ, АГ-2, С-1 и Т-900 в качестве исходного компонента шихты Ti+C при получении АМКМ не целесообразно по причинам присутствия нежелательной фазы Al_3Ti и свободного углерода в составе композита.

В шестой главе представлены результаты исследования физических, литейных и механических свойств композиционных алюминиевых материалов, синтезированных при использовании различных форм углерода. Исследование плотности синтезированных композитов с использованием различных форм углерода показало, что по плотности образцы синтезированных композитов отличаются незначительно. Наибольшей плотностью обладают образцы Al-10%TiC (С-1) (2770 кг/м^3) и Al-5%Cu-10%TiC (С-1) (2850 кг/м^3). При исследовании пористости наилучший результат, то есть наименьшую пористость, показали образцы систем Al-10%TiC (С-1) и Al-5%Cu-10%TiC (С-1) со значениями 2,03% и 2,57% соответственно. При использовании Т-900, П-701 и УНТ «Таунит» в расплаве Al-5%Cu значения пористости КМ снижаются по сравнению с с композитами на основе алюминия, но повышаются в случае использования БАУ, АГ-2 и С-1. Результаты исследования механических свойств показали повышение твердости в синтезированных композитах с алюминиевой матрицей на 7,5% - 27,8%, в образцах с Al-5%Cu матрицей - на 22% - 46%. Лучшие образцы Al-5%Cu-10%TiC (П-701) и Al-5%Cu-10%TiC (УНТ) с твердостью 63 и 63,6 НВ соответственно подвергались испытанию на растяжение и показали

значительный рост предела прочности в сравнении с неармированным матричным сплавом Al-Cu: 223 и 203 МПа соответственно по сравнению с 135 МПа. При испытании на сжатие эти образцы выдержали максимальную нагрузку на установке, их предел текучести достиг значений 280 и 240 МПа соответственно, а деформация составила 59,70 и 63,22%.

В заключении представлены выводы по полученным результатам работы. Согласно заключительному выводу, в целом результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что использование таких углеродных форм как активированный уголь, коллоидный графит и углеродные нанотрубки не дает преимуществ перед использованием технического углерода (сажи) для СВС высокодисперсного карбида титана в расплаве при получении дисперсно-армированных литых алюмоматричных композиционных материалов Al-10%TiC и Al-5%Cu-10%TiC, поэтому для практического применения при изготовлении таких АМКМ методом СВС целесообразно использовать такую форму углерода как технический углерод (сажа).

В приложении А представлены акты использования результатов диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений, приводимых в диссертационной работе Рыбакова А.Д., подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования, использование аттестованных методов и методик. Экспериментальные результаты имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационной работам

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертационным работам. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации, правильно установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В главе 2 не объяснено, почему шихта Ti+C+2% Na_2TiF_6 вводилась в расплав алюминия в насыпном виде в капсулах из алюминиевой фольги, а не в виде прессованных таблеток, как это делается в большинстве работ других авторов.

2. В главе 3 представлены результаты термодинамических расчетов с применением различных форм углерода, но отсутствуют данные по расчетам с применением активированного угля, влияние которого при этом продолжает исследоваться в последующих главах диссертации и показывает отрицательные результаты, хотя его применение можно было бы исключить, исходя еще из результатов исследований, приведенных в главе 4.

3. Представленная в главе 4 оценка однородности смешивания порошка титана с различными порошками углерода по картированию распределения элементов в смеси порошков довольно субъективна.

4. В главах 5 и 6 при проведении исследований на основе алюминиевого сплава Al-5%Cu рассматривается упрочнение основы (матрицы) только за счет армирования частицами TiC и $CuAl_2$, но не рассматривается твердорастворное упрочнение при легировании алюминия медью, не определена в суммарном упрочнении доля

твердорастворного упрочнения.

5. В главе 6 свойства полученных экспериментальных образцов алюмоматричных композитов не сопоставляются со свойствами промышленных алюмоматричных композитов и алюминиевых сплавов.

Заключение

Однако отмеченные недостатки не снижают существенно теоретической и практической значимости исследований, выполненных на высоком научном уровне, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

В целом диссертационная работа Рыбакова А.Д. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по установлению влияния различных углеродных форм на СВС высокодисперсного субмикронного карбида титана в расплаве при получении алюмоматричных композиционных материалов, имеющей важное значение для развития материаловедения машиностроения.

По объему полученных результатов и научной значимости диссертационная работа Рыбакова А.Д. удовлетворяет всем требованиям, в том числе п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. (06.16.09) Материаловедение (машиностроение) по пунктам 1 и 4, а ее автор, Рыбаков Антон Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Рыбакова А.Д. на объединенном заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 6 от «16» ноября 2021 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
Директор НУЦ СВС,
доктор технических наук
(01.04.17 – Химическая физика, в том числе
физика горения и взрыва),
профессор Евгений Александрович Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
старший преподаватель,
научный сотрудник НУЦ СВС,
кандидат технических наук
(05.16.06 – Порошковая металлургия
и композиционные материалы) Марина Яковлевна Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1
Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: vvkurb@mail.ru

Подпись Левашова Е.А., Бычковой М.Я.
заверяю
Зам. начальника
отдела кадров МИСиС Кузнецова А.Е.
«17» 11 2021 г.