



УТВЕРЖДАЮ

Врио директора ИХВВ РАН,
д. х. н. Буланов Андрей Дмитриевич

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дедаевой Елены Валерьевны "Фазовые превращения в двойных сплавах системы Al-Si при высоких давлениях и температурах", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

1. Актуальность темы выполненной работы. Химическую и физико-химическую основу современного неорганического материаловедения составляют двойные равновесные диаграммы состояния, полученные при атмосферном давлении, на базе которых создают тройные и более сложные Т-Х фазовые диаграммы. Вместе с тем, известна методика горячего изостатического прессования (ГИП), успешно используемая для получения повышенной, часто близкой к теоретической, плотности как металлических, так и керамических материалов. Реализация такой методики требует детальной информации о барическом сдвиге характеристических температур материалов в диапазоне применяемых на практике давлений до 200, иногда до 300 МПа. Для построения многих известных фазовых бародиаграмм давление порядка ГПа часто генерируют с помощью механической системы наковален при незначительном объеме образцов. Такие результаты, при несомненной их фундаментальной значимости, ввиду высокого диапазона давлений и незначительной массы исследуемых образцов, находятся вне обычно используемых в современной практике горячего изостатического прессования параметров баротермического воздействия, при массе обрабатываемого материала до $1 \cdot 10^4$ кг. Эти обстоятельства ограничивают применимость полученных при сверхвысоких давлениях результатов в материаловедении, в том числе металлов. Большей практической значимостью могут обладать экспериментальные работы в области исследований фазовых превращений в диапазоне более низких давлений, до 100-200 МПа, направленные на исследование фазовых переходов в базовых простых двухкомпонентных системах.

Актуальность данной работы еще подтверждается тем, что на сегодняшний день, активно развивается новое направление, связанное с получением изделий методом аддитивных технологий из алюминиевых сплавов, особенно сплавов системы Al-Si. На данном этапе развития техники и технологий после выращивания изделий вследствие их пористости всегда применяется метод ГИП. Поэтому необходимо иметь оптимизированные режимы ГИП для сплавов системы Al-Si, полученных, в том числе, с помощью аддитивных технологий.

Основной целью рецензируемой работы является физико-химическое исследование фазовых превращений и формирование микроструктуры в сплавах бинарной системе Al-Si с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.% в диапазоне давлений до 100 МПа и температур до 790 °С.

Для достижения указанной цели автор диссертации последовательно решил ряд важных задач:

- Определение барического сдвига температур солидуса и ликвидуса сплавов Al-Si при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа.
- Установление возможности и особенностей протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении.
- Исследование микроструктуры сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении.
- Изучение влияния процессов твердофазной баротермической обработки на микроструктуру исследуемых двойных сплавов;
- Определение коррелятивных связей микроструктуры двойных сплавов Al-Si с некоторыми механическими свойствами.

Анализ диссертации по главам

Первая глава посвящена описанию общего состояния и роли барического фактора в технологии неорганических материалов. Достаточно подробно, на основании литературных данных, рассмотрено исследование фазовых превращений в неорганических материалах.

Автором проведен широкий обзор отечественной и зарубежной литературы по фазовым превращениям, методам исследования фазовых равновесий при высоких давлениях с помощью аппаратуры, в которой высокое давление генерируется в жидкой, твердой или газовой среде. Приведены результаты исследований фазовых переходов сплавов в двойной системе Al-Si, которые изучали при сверхвысоких давлениях до 5,5 ГПа при незначительных размерах образцов.

Во второй главе работы описаны методики проведения экспериментальных работ. Приведены основное оборудование и методы определения различных параметров, используемых в работе в качестве основных аргументов.

В третьей главе представлены результаты исследований фазовых превращений при давлении 100 МПа с использованием в качестве основной методики дифференциального баротермического анализа. Подробно изучена микроструктура исходных сплавов системы Al-Si, полученных сплавлением из порошков алюминия и кремния, с последующей быстрой кристаллизацией в кварцевых капиллярах.

Достаточно детально изучена морфология структурных составляющих исходных сплавов для доэвтектического и эвтектического составов. Определены количественные характеристики пористости исходных двойных сплавов системы Al-Si. Отметим результаты дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 790 °С, при давлении в момент фазовых превращений ~ 100 МПа. Отличительной особенностью полученных результатов являются наличие твердофазных превращений при ~ 550⁰С во всех исследованных сплавах, обусловленных растворением кремния в решетке алюминия при высоком давлении.

В четвертой главе автором приведены результаты экспериментов по баротермической обработке сплавов. Методом дифференциального баротермического анализа по твердофазному растворению/выделению кремния при давлении 100 МПа в алюминиевой матрице при ~ 550 °С определены параметры баротермической обработки: давление 100 МПа, температура изобарно-изотермической экспозиции 560⁰С, продолжительность обработки 3 часа. После баротермической обработки сплавов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al исходная высокая пористость во всех сплавах устраняется с

образованием плотного материала по механизму пластической деформации и диффузионной сварки стенок пор в соответствии с температурной зависимостью коэффициента самодиффузии алюминия.

С применением методик оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология структурных составляющих сплавов для доэвтектического и эвтектического составов после проведения баротермической обработки сплавов. Получены концентрационные зависимости поверхностного содержания и эквивалентного среднего диаметра кремниевых микрочастиц.

В пятой главе исследованы физико-механических свойств исследуемых сплавов. В частности, установлены температурные зависимости коэффициентов термического расширения (КТР) четырех исследованных сплавов после баротермического воздействия. Во всех изученных сплавах средние значения коэффициентов термического расширения в интервале температур 20-100⁰С имеют пониженные по сравнению со сплавами после обычной термической обработки значения.

Представленную диссертационную работу отличает последовательность и методичность выполнения физико-химических исследований фазовых превращений и формирования микроструктуры в сплавах бинарной системе Al-Si с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат. %. в диапазоне давлений до 100 МПа и температур до 790 °С.

Проанализированы разработанные ранее подходы и предложены направления исследований. Четко сформулированы цель и задачи проведенных экспериментов. Каждый этап работы имеет четкую постановку задачи, соответствующее методическое обеспечение лабораторных исследований, анализ полученных результатов и выводы для выполнения следующей стадии исследования. Положительной чертой рассматриваемой работы является применение современных методик исследования структуры и свойств сплавов.

2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Определен барический сдвиг температур солидуса и ликвидуса при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации Al-Si сплавов при давлении 100 МПа. Установлены процессы диссоциации/коагуляции кремниевых кластеров при 100 МПа в высококремнистом силумине 20Si-Al в жидкой фазе при температуре ~ 718 °С. Установлена возможность и особенности протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении.

Полученные результаты соответствуют пунктам 1 и 2 паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Результатом работы соискателя являются новые рекомендации, методики и модели процессов получения силуминов с улучшенными механическими свойствами.

3. Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы, а также основных научных положений, выводов и рекомендаций работы обусловлена воспроизводимостью и согласованностью полученных данных, применением современных средств исследования микроструктуры и свойств материалов (метода дифференциального баротермического анализа, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и др.), большим набором материалов для исследований.

4. Значимость полученных автором результатов для науки и производства состоит в том, что учет установленных в работе условий и механизмов устранения пористости различного происхождения в сплавах в процессах баротермической технологии – необходим для получения предельно-плотных беспористых двойных и более сложных сплавов на основе базовой системы алюминий-кремний. Установленное в ходе исследований термодинамически обусловленное повышение до 10 ат.% растворимости кремния в алюминиевой матрице при давлении 100 МПа позволяет формировать микроструктуру сплавов, содержащих дисперсные полиэдрические микрочастицы и наночастицы кремния. Показано, что это решающие факторы создания силуминов с повышенными механическими свойствами. Снижение коэффициента термического расширения (на ~ 10%) в двойных сплавах, полученное при использовании баротермической обработки перспективно для формирования изделий с повышенной стабильностью геометрии в температурном интервале 20-100 °С.

5. Рекомендации по внедрению результатов и выводов диссертации.

Установленные закономерности формирования микроструктуры сплавов, сочетающих дисперсные полиэдрические микрочастицы и наночастицы кремния, являются необходимым условием создания востребованных силуминов с повышенными механическими свойствами для современной техники, в том числе двойного назначения.

6. Замечания по работе.

На основании рассмотрения диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. Автором диссертации не уделено достаточного внимания использованию полученных результатов, в том числе применению метода ГИП для аддитивных технологий и получению изделий из сплавов системы Al-Si.
2. При исследовании микроструктуры сплавов и построения гистограмм распределения пористости по размерам желательнее было представить несколько исходных фотографий микроструктур.
3. Из текста диссертации явно не следует, что оптимальным для получения сплавов исследованной системы является давление 100 МПа.

Отмеченные недостатки не снижают научную ценность диссертационной работы, так как не затрагивают выносимые на защиту основные положения и не снижают общую положительную оценку работы.

Оценка содержания и оформления диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Содержание автореферата достаточно полно и точно отражает содержание и результаты диссертации. Основные положения диссертации отражено в 8 статьях в рецензируемых изданиях из перечня ВАК и международных журналах, а также в 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Замеченные в диссертации опечатки, не критичны для восприятия работы, которая в целом характеризуется аккуратностью оформления диссертации и автореферата, хорошим качеством представления результатов металлографических исследований и исследования свойств материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Дедаевой Е.В. является законченной научно-квалификационной работой в области неорганической химии, в которой решена задача определения барического сдвига температур солидуса и ликвидуса сплавов Al-Si при фазовых превращениях первого рода (плавление и кристаллизация) при давлении 100 МПа, а также установлены особенности протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении. Новые и обоснованные результаты научного исследования можно классифицировать как существенное научное достижение для развития теории и практики получения силуминов улучшенного качества.

По актуальности, научной новизне работы, практической значимости полученных результатов и качеству оформления данная работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Дедаева Елена Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составлен на основании решения Научного семинара ИХВВ РАН, протокол № 3 от 9. 02. 2018 г.

В. н. с. ИХВВ РАН, д. х. н.



Кутын Александр Михайлович

Ученый секретарь ИХВВ РАН, д. х. н.

Лазукина Ольга Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук (ИХВВ РАН)
603951 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, БОКС-75 Телефон (831)462-77-50 Факс (831)462-56-66
bulanov@ihps.nnov.ru

12 февраля 2018 г.