

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Матвієнко Яни Ігорівни

“Структура, стабільність та властивості інтерметалевих сполук системи Al-Cu та композитів на їх основі”, поданої на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів

Актуальність теми

Необхідність зростання енергоефективності транспортних засобів вимагає підвищення рівня механічних властивостей матеріалів, а також розширення температурного діапазону їх застосування. Низка традиційних методик ливарництва і обробки сплавів Al-Cu, зокрема додаткове легування добавками перехідних або/і рідкісноземельних металів, може забезпечити обмежене зменшення розміру їх зерна і, відповідно, обмежене зростання міцності та досить низьку пластичність, а його суттєвими недоліками є деградація електричних властивостей через зміну хімічного складу та важкість отримання об'єктів складної форми. Тому з практичної точки зору для отримання композитів на основі системи Al-Cu із збалансованим поєднанням міцності та пластичності перспективними вважаються методи механічного легування елементарних порошків з їх подальшим твердофазним спіканням і високошвидкісного фізичного осадження у вакуумі. Недостатня висвітленість у науковій літературі питання впливу добавок графіту на структурно-фазовий стан і властивості порошкових композитів Al-Cu/C, а також брак інформації щодо фазових перетворень в них обумовлюють необхідність дослідження їх структури з метою отримання матеріалів із прогнозованими властивостями.

Тому тема даної дисертаційної роботи, яка направлена на встановлення основних закономірностей фазоутворення в системі Al-Cu після високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al та Cu без/з добавкою графіту і термомеханічних обробок порошкових композитів та в отриманих методом електронно-променевого осадження багатошарових фольгах Al/Cu після відпалів, а також структури і стабільності синтезованих інтерметалевих сполук та їх взаємозв'язку із механічними властивостями і реакційною здатністю композитів, є, без сумніву, актуальною.

Основний зміст роботи

У першому розділі на основі аналізу літературних даних розглядаються особливості структури метастабільних фаз у Al-Cu сплавах із різним вмістом алюмінію, а також питання існування високотемпературної фази β_0 , прямого перетворення між високотемпературною і низькотемпературною γ -Al₄Cu₉ фазами та можливість формування певних нестехіометричних Al₄Cu₉ фаз у Al-Cu сплавах із більшим вмістом міді, що досі потребують уточнення. Показано ефективність використання методу механічного легування елементарних порошків Al та Cu із їх подальшим

твердофазним спіканням та методів фізичного осадження багатошарових фольг Al/Cu різних композицій. Проаналізовано дані щодо можливості формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази у широкому концентраційному діапазоні від 21 до 82 мас.% Cu (від 10 до 67 ат.%) у них. Особливу увагу приділено схемі формування метастабільної ОЦК- Al_4Cu_9 фази в результаті зсувного перетворення ГЦК \rightarrow ОЦК. Детально розглянуто питання впливу добавок вуглецевих матеріалів, зокрема графіту, на структурно-фазовий стан і властивості порошкових композитів Al-Cu/C. На основі узагальнення літературних даних обґрунтовано необхідність проведення досліджень в даній роботі.

Другий розділ містить опис методик отримання порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та БФ Al/Cu, а також методів їх дослідження.

У третьому розділі досліджено структурно-фазовий стан порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 та 80 мас.% Cu після механічного легування та термомеханічних обробок, а також їх механічні властивості та реакційну здатність. Рентгенографічно встановлено, що помол впродовж 8 годин порошкових сумішей Al і Cu усіх композицій без/з 5 мас.% графітової добавки приводить до появи піків від метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази. За результатами сканувальної електронної мікроскопії її хімічний склад для зразків композитів евтектичного складу не відповідає рівноважному, а після відпалу при температурі вище 250 - 280 °C вона зникає. Натомість, для зразків із вмістом міді 80 мас.% її склад є близьким до рівноважного. Виявлено, що у зразках порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C евтектичного складу процес фазоутворення відбувається шляхом формування пересиченого твердого розчину: Al(Cu) із розчиненням міді 1,3 та 4,9 ат.% (3 та 11 мас.%) після механічного легування впродовж 1-2 годин зразків евтектичного складу, а у зразках із вмістом 80 мас.% Cu (Al) - із розчиненням алюмінію до ~16 ат.% (7,5 мас.%) після механічного легування впродовж 4 годин.

Після помолу впродовж 8 годин у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 і 80 мас.% фазовий склад був однаковим ($\text{Al} + \text{Al}_4\text{Cu}_9 + \text{Al}_2\text{Cu}$), але об'ємна частки фаз відрізнялась. Відповідно до результатів ЯМР відмічається, що ОЦТ- Al_2Cu фаза присутня, вірогідно, у вигляді нестехіометричної $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ фази ($0,012 < x < 0,059$). На відміну від цього, на рентгенівських дифрактограмах від зразків порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді до 80 мас.% після помолу впродовж 8 годин спостерігаються піки твердого розчину Cu(Al) і неупорядкованої метастабільної ОЦК- Al_4Cu_9 фази.

Вперше показано, що введення 5 мас.% графіту в процесі механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu різних композицій сприяє їх кращому подрібненню, насиченню дефектами. Кристалічний графіт в процесі помолу, перетворюючись на аморфний, обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси.

Отже механічне легування впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C різного складу із їх подальшим холодним пресуванням (при тискові 8 ГПа і $T_{\text{кімн}}$) та твердофазним спіканням (при тискові 30 МПа і температурах 480 – 510°C та 850-900 °C) дозволило отримати композити у вигляді компактів із покращеним рівнем механічних властивостей. Вперше виявлено позитивний вплив метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al₄Cu₉ фази, а також добавки 5 мас.% графіту на підвищення рівня мікротвердості (модулю Юнга) у композитах із збереженням прийнятної коефіцієнта пластичності. Причому, найбільшу мікротвердість до 5,5 ГПа (модуль Юнга до 180 ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,75 мали композити Al-33Cu/5C після спікання, а також мікротвердість до 6,2 ГПа (модуль Юнга до 148 ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,8 мали композити Al-Cu/C із більшим вмістом міді 80 мас.% після спікання. Встановлено, що найбільший рівень реакційної здатності до 155 Дж/г спостерігався у композитах із вмістом міді 80 мас.% після помолу впродовж 4 годин.

Четвертий розділ присвячено вивченню структурно-фазового стану багат шарових фольг Al/Cu із вмістом Cu 33 і 80 мас.% (періоду 60 нм і 30 нм) у вихідному стані (після осадження) та після відпалів, а також їх механічних властивостей та реакційної здатності.

Багат шарові фольги Al/Cu обох композицій після відпалу при температурі 150 °C впродовж 30 хвилин характеризуються наявністю метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al₄Cu₉ фази разом із фазою нижчої симетрії ОЦТ θ -Al₂Cu. Збільшення температури відпалу до 500 °C приводить до поступового формування фазового складу, близького до рівноважного: Al + Al₂Cu у багат шарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 33 мас.%, η_2 -AlCu + γ_2 -Al₄Cu₉ у багат шарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 80 мас.%.

На прикладі БФ Al/Cu евтектичного складу показано, що після відпалів в температурному інтервалі 120 - 500 °C фазоутворення відбувається із пересиченого твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді до 3,63 ат.% (8 мас.%) у вихідному стані.

Вищезазначене, а також наявність найбільших мікроступнів ґратки у вихідному стані БФ та орієнтаційного співвідношення (111)ГЦК/(110)ОЦК між кристалітами Al і метастабільної неупорядкованої Al₄Cu₉ фази після відпалу деяких БФ Al/Cu, а також відносно висока швидкість перетворення свідчать про зсувний механізм ГЦК → ОЦК перетворення.

Отже експериментально було показано, що формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al₄Cu₉ разом із ОЦТ-Al₂Cu фазою сприяє зростанню мікротвердості (H_M) до 5,6 ГПа ($E = 148$ ГПа) у багат шарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 33 мас. % та до 5,3 ГПа ($E = 147$ ГПа) у багат шарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 80 мас.%. Найбільша H_M до 6,8 ГПа ($E = 177$ ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,73 спостерігаються у багат шарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 80 мас. % після відпалу при 200 °C. Окрім того, багат шарові фольги Al/Cu із більшим вмістом міді 80 мас.% характеризуються найбільшою реакційною здатністю (до 236,8 Дж/г).

У п'ятому розділі наведено кристалоструктурні дані (періоди ґраток,

просторову групу симетрії, координати атомів, степінь заселеності позицій) зареєстрованих в роботі структур. На їх основі розраховані відповідні рентгенівські дифрактограми інтерметалевих фаз і пересичених твердих розчинів з графічним зображенням їх елементарних комірок.

Для обґрунтування можливості формування метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази її ґратку було змодельовано у вигляді ОЦК-ґратки із параметром $a = 0,2951$ нм (структурний тип A2, пр. група $Im\bar{3}m$) із заповненістю атомами Al і Cu (50 на 50 ат. %), що подібна до β -фази. Зважаючи на співпадіння результатів моделювання із експериментальними, було підтверджено формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази із відповідною структурою та її впорядкування у стабільну γ_2 - Al_4Cu_9 фазу (структурного типу D8₃, пр. група $P\bar{4}3m$, $a = 0,8702$ нм).

Приведені елементарні ґратки і рентгенівські дифрактограми інтерметалевих фаз та пересичених твердих розчинів, експериментальні дані щодо відмінностей у послідовності фазових перетворень, залежності розмірів кристалітів та мікроспотворень ґратки після відповідних обробок у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та багатошарових фольгах Al/Cu, а також наявність орієнтаційних співвідношень між кристалітами вихідної ГЦК- і ОЦК-фаз в багатошарових фольгах після відпалів свідчать про різні механізми перетворень у порошкових композитах та багатошарових фольгах - дифузійний та зсувний, відповідно.

Наукова новизна отриманих результатів

При виконанні даної роботи автором отримано ряд нових наукових результатів, серед яких можна виділити наступні:

1. Вперше визначено умови формування метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази у широкому концентраційному діапазоні в результаті високоенергетичного механоактиваційного оброблення у планетарному млині елементарних порошків Al і Cu без і з графітовою добавкою та відпалів багатошарових фольг Al/Cu. Уточнено її структуру у вигляді ОЦК-ґратки структурного типу A2 із параметром $a = 0,2951$ нм. Показано можливість її впорядкування у γ_2 - Al_4Cu_9 фазу (структурного типу D8₃) в композитах із вмістом міді 80 мас. %.

2. На основі встановлених залежностей між параметрами ґратки Al і Cu із часом механічного легування у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та температурою відпалу у БФ Al/Cu встановлено, що процес фазоутворення у всіх композитах відбувається шляхом формування пересиченого твердого розчину Al(Cu) і Cu(Al). Розвинуто уявлення про механізми ГЦК \rightarrow ОЦК перетворень в матеріалах системи Al-Cu, отриманих у нерівноважних умовах. Показано, що у порошкових композитах і багатошарових фольгах евтектичного складу воно відбувається за участі фази нижчої симетрії ОЦТ θ - Al_2Cu .

3. Вперше показано, що введення 5 мас. % графіту до елементарних порошків Al і Cu сприяє їх кращому подрібненню та насиченню дефектами в процесі механічного легування. Кристалічний графіт під час помолу,

перетворюючись на аморфний, обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агрегації та уповільнює реакційні процеси.

4. Одержано нові результати про вплив модифікації структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після холодного пресування та спікання, а також відпалів багатошарових фольг Al/Cu на їх механічні властивості та реакційну здатність. Підтверджено ефективність введення 5 мас.% графітової добавки, а також формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та багатошарових фольгах Al/Cu після відповідних обробок для створення металоматричних композитів із підвищеним рівнем мікротвердості і прийнятним коефіцієнтом пластичності.

Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків, зроблених у роботі, забезпечується коректною методичною постановкою експериментів, комплексним використанням сучасних високочутливих взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів експериментального дослідження хімічного складу та кристалічної структури фаз, таких як рентгеноструктурний аналіз, диференційна скануюча калориметрія, ядерний магнітний резонанс, раманівська спектроскопія, метод низькотемпературної адсорбції, сканувальна електронна мікроскопія, а також вимірювання мікротвердості по Мейєру (H_M), модулю Юнга (E) і коефіцієнту пластичності ($\delta_{пл}$) методом динамічного індентування. Викладені в роботі наукові положення та висновки обґрунтовані з точки зору положень фізики металів, теоретичних основ використаних методів досліджень. Результати, отримані при виконанні даної роботи, сумнівів не викликають.

Наукове та практичне значення результатів роботи

визначається тим, що вони становлять основу розуміння процесів структуроутворення у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C в результаті високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu без/з добавкою графіту та їх наступних термомеханічних обробок, а також відпалів багатошарових фольг Al/Cu, отриманих методом електронно-променевого осадження, впливу структурно-фазового стану композитів на їх властивості і є необхідними для розробки наукових засад синтезу порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C, а також багатошарових фольг Al/Cu із підвищеним рівнем механічних властивостей та реакційної здатності. Матеріали дисертації можуть бути корисні при викладанні спецкурсів циклу «Фізика металів», «Фізика твердого тіла», «Нові матеріали та методи дослідження», «Прикладне матеріалознавство» та можуть бути використані у науково-дослідній роботі інститутів та установ Національної Академії Наук України, де досліджуються алюмінієві сплави.

Оцінка оформлення дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 163 сторінки. Дисертація містить 25 таблиць, 69 рисунків, список використаних джерел з 189 найменувань.

Суттєвих зауважень з питань оформлення дисертації немає. Однак по тексту роботи зустрічаються описки та специфічні терміни: “ % ат.; ат. %; %ваг.; мас.%; об. %; ваг.% ” – вказано різнорідно, ”мікро- чи нанотвердість ” – вказано різнорідно, с. 29 - “ границі зерен являються ефективним бар’єром для руху дислокацій”, с.43 - “ Методи фізичного осадження БФ відрізняються між собою величинами енергетичних впливів на матеріал ...”, с. 49 - “ зсувного перетворення ГЦК → ОЦК ”, с.130 – на Рис. 5.4 індекси Міллера від піків накладаються і нерозбірливі. Для просторової групи № 225 - $Fm-3m$ замість інверсної осі 3 порядку вказується звичайна поворотна вісь 3 порядку $Fm3m$, с.110: $a=0,1209$ нм, невірний № карточки бази PDF (25-0016).

Відповідність дисертації вказаній спеціальності

Поставлені у роботі мета та задачі, а також основні наукові положення та висновки роботи і використані під час виконання дослідження методи та теоретичний аналіз відповідають положенням, занесеним у паспорт спеціальності – 01.04.13 – фізика металів.

Зауваження

1. При визначенні кількісного фазового складу зразків за співвідношенням інтегральних інтенсивностей ліній на дифрактограмах не враховувався фактор текстури та проблема мікропоглинання. У рівнянні (2.6) не вказано означення всіх змінних, зокрема K_A та K_B .

2. На жаль, в дисертаційній роботі не використано метод просвічуючої електронної мікроскопії. Це було б дуже доречним для уточнення розподілу і розміру включень карбіду у порошкових композитах Al-Cu/C.

3. Основною загальновідомою проблемою отримання порошкових композитів на основі системи Al-Cu із більшим вмістом пластичного алюмінію в процесі високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків у сталевому стакані є т.з. «намомл» заліза, на підтвердження чи спростування чого в дисертації нічого не сказано.

4. В роботі визначались параметри ґраток ГЦК-Al і Cu по положенню окремих дифракційних піків. Для більш коректного визначення періодів ґраток як матричної фази, так і усіх інтерметалідних фаз необхідно було б використовувати метод Рітвельда, що дозволило б краще зрозуміти кінетику фазоутворення.

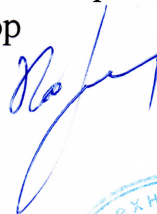
5. Ідентифікацію фаз в роботі проведено методом штрих-діаграм. При цьому, на жодній не приводяться табличні дані щодо положення піків від оксидів, хоча присутність оксидів міді була зафіксована, відповідно до результатів раманівської спектроскопії.

Оцінюючи роботу в цілому, слід зазначити, що вона являє собою закінчене наукове дослідження та містить рішення актуальних наукових завдань фізики металів. Зроблені зауваження не знижують оцінки роботи, оскільки головним чином стосуються побажань і проблем, які б бажано було вирішити в подальшій роботі за цим напрямком. Одержані результати є цінним вихідним матеріалом для розробки та оптимізації технологій виробництва нових сучасних металоматричних композитів на основі системи Al-Cu і є базовими для подальшого розвитку фізики металів.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня.

Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертаційна робота “Структура, стабільність та властивості інтерметалевих сполук системи Al-Cu та композитів на їх основі” повністю відповідає вимогам, які пред’являються до кандидатських дисертацій, а її автор – **Матвієнко Яна Ігорівна**, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

Офіційний опонент, в.о завідувача кафедри
металознавства та термічної обробки
Інституту матеріалознавства та зварювання ім О.Є. Патона
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
доктор фізико-математичних наук, професор



Мирослав Карпець

Підпис д. ф.-м. н., проф. М.В. Карпця засвідчую:
В.о. заступника директора Інституту
Матеріалознавства та зварювання ім О.Є. Патона
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
доктор технічних наук, доцент



Юрій Богомол

