

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Амосова Александра Петровича, профессора, доктора физико-математических наук, заведующего кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» СамГТУ на диссертационную работу Шефера Арсения Андреевича

### **«ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО РАСПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ КИСЛОРОДОМ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

#### **Актуальность избранной темы и выполненной работы**

Металл алюминий получил широкое применение благодаря таким отличительным свойствам как малая плотность, высокая электро – и теплопроводность, пластичность, свариваемость, коррозионная стойкость. Однако чистый алюминий имеет низкую прочность и твердость, поэтому для их увеличения и применения в качестве конструкционного материала его легируют различными элементами, то есть применяют в виде алюминиевых сплавов. Использование легирующих элементов приводит к твердорастворному упрочнению и упрочнению за счет дисперсионного твердения, когда при понижении температуры уменьшается растворимость одного из компонентов и из пересыщенного твердого раствора выделяется когерентно вторичная дисперсная фаза, очень мелкие частицы которой эффективно препятствуют скольжению дислокаций и, следовательно, повышают прочность сплава. Но по механизму дисперсионного твердения нельзя получить большое объемное содержание вторичных фаз в сплаве из-за ограниченной переменной растворимости, а, значит, существенно увеличить твердость и прочность сплава. Кроме того, при повышении температуры до  $(0,6-0,7) T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления сплава, когерентные выделения вторичной фазы начинают растворяться и коагулировать, что приводит к разупрочнению дисперсионно-твердеющих сплавов, уменьшая их жаропрочность. Поэтому были разработаны и промышленно освоены алюмоматричные композиты (АМК), в которых алюминий или его сплав упрочняется (армируется) высокотвердыми тугоплавкими керамическими соединениями: оксидами, карбидами и другими. Керамическая фаза вводится или образуется в АМК искусственно, ее объемное содержание может быть значительным, тугоплавкие частицы не растворяются в алюминии при повышении температуры, что приводит к значительному повышению твердости и прочности вплоть до  $0,8 T_{пл}$ . В последнее время особое внимание уделяется разработке АМКМ с наноразмерной армирующей фазой, так как применение керамических частиц сравнительно крупного микронного размера (до 50 мкм) для армирования алюминиевых сплавов наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при



повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость. Преодолеть эти недостатки можно при уменьшении размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм или 100 нм). При таком уменьшении размера начинают работать другие механизмы упрочнения, чем при армировании микроразмерными частицами, и значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы и, как следствие, сохранении высокой пластичности.

Среди АМК, упрочненных наночастицами, промышленное производство и применение нашли пока только изготовленные твердофазными методами нанокompозиты марки САП (Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> с содержанием армирующих наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> до 22% и с уникальными механическими свойствами вплоть до 500°С. Жидкофазные методы экономически более эффективны для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей сложной формы, однако до настоящего времени не решены технологические проблемы изготовления АМК жидкофазными методами и отсутствуют освоены экономически оправданные технологии промышленного производства литых алюмоматричных композитов, упрочненных наночастицами.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы А.А. Шефера, посвященная разработке научных основ формирования композиционного материала методом продувки гидрогенизированного расплава на основе алюминия кислородом.

### **Содержание диссертационной работы**

Диссертация А.А. Шефера состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников из 247 наименований, двух приложений. Объем диссертации составляет 148 страниц.

**Во введении** диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов.

**В первой главе** представлен анализ технологий получения алюмоматричных композитов. Рассмотрены перспективы алюминиевых сплавов и композиционных материалов. Подробно изложены механизмы и результаты упрочнения алюминиевых сплавов за счет введения легирующих элементов. Показывается, что обеспечить значительную долю упрочняющего компонента в матрице может только технология композиционных материалов, позволяющая вводить в расплав частицы упрочняющей керамической фазы, для изготовления которых не требуется дорогостоящих прекурсоров. Таким образом, композиционные материалы на



алюминиевой матрице являются путём дальнейшего развития технологии алюминиевого литья. Приводятся общие сведения по АМК.

Далее рассматриваются литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов, представленные в настоящее время прежде всего технологиями *ex situ*, которые предусматривают замешивание в матричный расплав дискретной упрочняющей фазы, которая изготавливается отдельно – то есть вне места, и добавляется в матричный расплав. Отмечаются два варианта технологии *ex situ*: пропитка упрочняющего наполнителя расплавом в форме (вакуумная пропитка или жидкая штамповка) и засыпка наполнителя в расплав в печи с последующим замешиванием. Но технологические сложности изготовления пропитанных металломатричных композитов обуславливают высокую себестоимость изделий, а экономически эффективно решить проблему замешивания нано- и субмикронных частиц в расплав пока не удалось. Наиболее совершенным, но также и дорогостоящим вариантом технологии литья с перемешиванием называется двухстадийный процесс *Comprocasting*. Среди существующих методов изготовления алюмоматричных композиционных материалов литье перемешиванием является наиболее экономичным и поэтому достаточно широко представлено в промышленности композитами под торговой маркой *Duralcan* фирмы *Alcan Aluminum Corporation* (США), в которых размер упрочняющей фазы (до 20% SiC) составляет 10 – 40 мкм. Дальнейшее уменьшение упрочняющей фазы приводит при промышленном производстве к недопустимому уровню газонасыщения вследствие увеличения времени перемешивания. Решить проблему снижения размера упрочняющей фазы для сокращения ее доли в композите позволяют технологии *in situ*.

Термин *in situ* в настоящее время является общеупотребимым для формирования упрочняющих частиц в результате химических реакций внутри металлической матрицы. В процессе изготовления один из реагирующих элементов является компонентом расплава матричного сплава. Другой участник реакции добавляется извне в виде порошка или газа. Методы *in situ* позволяют получить частицы оксидов, карбидов, нитридов или боридов в алюминиевой матрице. Этот метод предполагает низкую стоимость, что является залогом широкого внедрения технологии. Приводятся результаты оценки сравнительной эффективности газообразных прекурсоров (углекислого газа, водорода, азота, воздуха и чистого кислорода) на основе оценки энергий Гиббса реакций их взаимодействия с расплавом. Получен вывод о том, что наиболее перспективным является использование взаимодействия расплава с кислородом *in situ*, но для этого необходимо решить проблему предотвращения формирования двойных плёнок и газовой пористости вследствие наличия несвязанного газа, что можно достигнуть разрушением одинарных оксидных плёнок не в объёме, а на зеркале расплава.



В последнем, третьем подразделе главы 1 для решения указанной проблемы предложена и обоснована разработка технологии получения оксид-алюминиевого композиционного материала с применением метода продувки алюминиевого расплава кислородом с предварительной гидрогенизацией расплава.

**Во второй главе** приведена технология получения АМК и методы его исследования. Описана методика получения АМК методом *in situ* в лабораторной установке. В патенте, принятом за основу, катализатором разрушения оксидной пленки являются углеводороды, поскольку продувка кислородом без их присутствия, как показано ранее, не приводит к разрушению оксидных пузырей вообще. Углеводороды в расплаве разлагаются на углерод и водород. И углерод, и водород не могут преодолеть оксидную пленку на поверхности кислородного пузыря и могут прореагировать с кислородом только на зеркале расплава, повышая его температуру. Но углерод формирует саже-коксовые включения, плотность которых близка к плотности расплава, они не всплывают на поверхность и снижают его прочность композита. А водородной пористости в полученном композите не обнаружено, что свидетельствует о его расходовании в процессе продувки. Таким образом, было принято решение использовать в качестве катализатора разрушения оксидной пленки водород, ввод которого в расплав осуществлялся в виде гидрида титана (II), который традиционно используется для насыщения алюминиевого сплава водородом при производстве алюминиевых пен.

Задачей технологического процесса является получение композита, насыщенного не протяженными оксидными пленками, а оксидными включениями размером значительно меньше зёрен, чтобы они могли обеспечивать упрочнение сплава, блокируя движение вакансий и дислокаций, зернограничное проскальзывание. Поэтому оксидная плёнка, формирующаяся на поверхности раздела расплав – газ, должна иметь в своем составе концентраторы напряжений, приводящие к её разрушению на возможно малые фрагменты. В качестве концентраторов напряжений выступают оксиды, образованные легирующими и примесными компонентами сплава. Для реализации такого подхода выполнена теоретическая оценка влияния легирующих элементов на прочность оксидной плёнки с использованием теории образования защитного оксида легирующего элемента и фактора сплошности Пиллинга-Бэдвордса. Показано, что критическим значением фактора Пиллинга-Бэдвордса для разрушения пленки на зеркале расплава является уровень 1,64 – 1,77. Теоретические оценки и эксперименты с использованием сплавов различных систем: АМг10, АМ5, АК7Ц9, ВАЛ10, АК12ч, АК7 позволили установить, что требуется иметь в составе сплава дополнительный компонент с наиболее высоким уровнем фактора Пиллинга-Бэдвордса для диспергирования оксидной пленки после разрушения на зеркале расплава. На этой основе в качестве исходного сплава для алюмоматричного



композита предложено использовать сплавы АК7–АК9 с повышенным содержанием железа.

Для исследования структуры композита были применены следующие современные методы электронного анализа и подробно описаны физические принципы их реализации: атомно–эмиссионная спектроскопия для исследования химического состава фаз; сканирующая электронная микроскопия для тонкого исследования микроструктуры и химического состава; метод дифракции обратно рассеянных электронов для определения кристаллографической решетки в целях идентификации фаз и субзерен внутри фаз; исследование морфологии поверхности сканирующим зондовым электронным микроскопом для идентификации фаз; рентгеновская дифрактометрия для идентификации фаз.

**В третьей главе** представлены результаты анализа формирования структуры литых образцов АМК. Сначала представлены результаты определения механических свойств. Если разрушение образца из исходного сплава происходит после пластической деформации, то образцы композита демонстрируют хрупкое разрушение после незначительной пластической деформации с существенным увеличением предела прочности. Показано, что такое механическое поведение композита полностью соответствует наблюдаемой структуре. Средствами электронной микроскопии доказано наличие в структуре частиц оксида алюминия размером около 200 нм. Выявлено измельчение фазовых составляющих композита, связанное с механическим препятствием росту фаз частицами оксида алюминия. Доля частиц оксида алюминия, определенная химически растворением металла, составляет около 5%. Предложена модель процесса формирования оксидных пузырей при продувке. Расчётная доля оксида алюминия пузырей близка полученным экспериментально значениям оксида алюминия в композите. Доказано по материальному балансу плавки, что причиной разрушения оксидных пузырей является образование летучих субоксидов алюминия при температуре 950 – 1 400 °С. Разрушение оксидных пузырей при продувке при температуре 1 000 °С в объёме расплава подтверждено экспериментально. Показано, что для предотвращения пористости необходимо обеспечить разрушение оксидных пузырей не в объёме, а на зеркале расплава, что достигается предварительным насыщением расплава водородом, его флотацией на поверхности оксида на зеркало расплава, и горением в атмосфере печи, локально повышающим температуру. Составлен теплофизический баланс, позволяющий объяснить саморегулируемый характер процесса, при котором тепловой эффект реакций окисления балансируется теплоотдачей от зеркала расплава при температуре около 1 000 °С (экспериментально 980 °С). Предложенный метод предотвращения газовой пористости в литых композитах альтернативен традиционному – предлагается не очистка расплава от оксидных включений, а наоборот, значительное увеличение их удельной поверхности, позволяющее снизить содержание водорода на поверхности включений до моноатомного уровня.



Исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионно-стойкая замена, демонстрирующая рост прочностных характеристик по отношению к сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

**В двух приложениях** представлены результаты практической апробации разработанной технологии производства заготовок из алюмоматричных композитов на основе алюминиевых литейных сплавов АК7 и АК9ч в АО «Каменск-Уральский литейный завод» и ООО «УралЦветЛит» (г. Каменск-Уральский).

### **Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их соответствием результатам теоретических расчетов, применением комплекса современных методов электронного анализа для тонкого исследования микроструктуры, химического и фазового составов полученных алюмоматричных композитов, определения их физических, механических и коррозионных свойств, сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными, результатами практической апробации некоторых изделий.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, докладывались и обсуждались на 4 международных конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 10 научных работах, включая 7 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и 6 публикаций в изданиях, включенных в базы данных Scopus, а также одного патента РФ на изобретение.

### **Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации**

Впервые показано, что формирование плотной структуры композиционного материала, получаемого взаимодействием алюминиевого расплава с кислородом, может быть достигнуто только при разрушении оксидных пузырей не в объёме, а на зеркале расплава. Предложен механизм формирования композиционного материала, сущность которого заключается в выносе растворенного водорода на зеркало расплава на поверхности кислородных пузырей при продувке, с последующим его горением в атмосфере печи, что приводит к разрушению оксидной плёнки на поверхности пузырей в результате образования газообразных субоксидов алюминия при температуре выше 980 °С, и конвективным распределением оксидных включений в объёме расплава. Проведено теоретическое и экспериментальное обоснование использования сплава системы Al-Si-Fe в качестве основы для композиционного материала, поскольку оксидная пленка на нем обладает минимальной прочностью. В композите установлено значительное измельчение интерметаллидов и кремния, а также субзерен твердого раствора, связанное с наличием в



структуре значительного количества (около 5 %) дисперсных частиц оксида алюминия размером 150 – 300 нм. Композит демонстрирует повышение предела текучести более чем на 50% от исходного сплава, а также хрупкий характер разрушения, что связано со значительным количеством в структуре оксидных включений, блокирующих зёрнограницное проскальзывание. Продемонстрировано, что решение проблемы водородной пористости алюминиевых сплавов может состоять не в снижении доли оксидных включений в расплаве, а наоборот, в значительном увеличении их поверхности, благодаря формированию на них адсорбированного слоя водорода.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Предложен новый метод получения литого композиционного материала *in situ*, экспериментально подтверждена гипотеза его формирования. Исследованы механические свойства и коррозионная стойкость литого композиционного материала на основе сплава системы Al–Si–Fe, насыщенного включениями оксида алюминия. Показано, что композиционный материал обладает пределом текучести, в 1,5 – 2 раза превышающим предел текучести исходного сплава, и коррозионной стойкостью, близкой к чистым по железу алюминиевым сплавам. Предлагается использовать композит как коррозионностойкую и высокопрочную альтернативу сплавам с высоким содержанием железа, используемым для литья под давлением. Апробация технологии получения композиционного материала проведена в ОАО КУЛЗ (г. Каменск–Уральский) и в ООО УралЦветЛит (г. Каменск–Уральский), где позволила полностью ликвидировать брак по гидроплотности отливки «Головка соединительная рукавная напорная ГР–150».

### **Замечания по диссертационной работе**

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В разделе 1.1. «Перспективы алюминиевых сплавов и композиционных материалов» на страницах 11-14 подробно рассматриваются механизмы упрочнения алюминиевых сплавов, а на следующих страницах 15-18 приводятся общие сведения о металломатричных композиционных материалах, но совсем не рассматриваются механизмы их упрочнения, которые отличаются от механизмов упрочнения сплавов [R. Casati, M. Vedani. Metal matrix composites reinforced by nanoparticles: a review // Metals, 2014. - No. 4. - P. 65-83.]
2. В разделе 1.2. «Литейные технологии получения алюмоматричных композиционных материалов» приводятся далеко не все варианты этих технологий, подробно рассмотренные, например, нами в работе [Амосов А. П., Кузина А.А. Армированные наночастицами алюмоматричные композиты. В кн.: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Т. VIII / под ред. Д.Л. Мерсона. -Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. - С.129-196.]. В частности, при описании варианта пропитки наполнителя расплавом в форме не приводится наш метод получения алюмоматричных композитов за счет самопроизвольной пропитки



расплавом алюминия горячего пористого керамического каркаса, полученного при сжигании экзотермической шихты [Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. №. 6. С. 52–75.]

3. На странице 29 со ссылкой на публикации [115, 116] есть предложение «Технология алюминиевой пены предусматривает разложение вводимого гидрида титана (II), используемого в качестве инертной среды для формирования газовых пузырей в расплаве.» Такое утверждение об инертности гидрида титана вполне справедливо для сравнительно невысоких температур расплава порядка 700 °С при изготовлении алюминиевой пены. Но в рассматриваемой диссертации при изготовлении алюмоматричного композита (АМК) используются намного более высокая температура расплава порядка 1000 °С, при которой титан, образующийся после разложения гидрида титана, уже нельзя считать инертным. Он будет реагировать с алюминием с образованием интерметаллических частиц алюминида титана, которые будут производить армирующее и модифицирующее воздействие на получаемый АМК, как это происходит при использовании титансодержащих лигатур. Однако это армирующее и модифицирующее воздействие частиц алюминида титана в диссертации не анализируется.

4. Во многих местах диссертации отмечается наличие пор в структуре получаемых отливок АМК (страницы 56, 57, 105, 109 и др.), однако такая важная характеристика отливок АМК как пористость не рассматривается и не определяется. Не исследовано распределение пористости по объему отливок, в первую очередь, по высоте.

5. Также не исследована равномерность распределения синтезированных на поверхности расплава армирующих частиц оксида алюминия по объему отливок АМК, зависимость ее от времени выдержки и перемешивания расплава. Например, при получении АМК Al-AlN-TiN с армирующими частицами AlN и TiN при продувке расплава алюминия азотсодержащими газами отмечается значительная неравномерность распределения частиц AlN и TiN по высоте отливки [Y. Huashun, J.D. Kim, S.B. Kang, The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al-Mg-Ti melt. Mater. Sci. Eng. A 386 (2004) 318–325.]

6. Не исследовано влияние масштабного фактора, то есть размеров получаемой отливки АМК, на структуру и свойства АМК. Масштабный фактор может играть значительную роль, но сравнение свойств лабораторной отливки из исходного сплава АК7 массой около 0,5 кг (с. 74) и заводской отливки массой около 300 кг (с. 146) внушает оптимизм: в среднем предел прочности 185 и 204 МПа, относительное удлинение 0,23 и 0,3 % соответственно.



