

ОТЗЫВ

официального оппонента Пугачевой Наталии Борисовны на диссертационную работу Шефера Арсения Андреевича на тему «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

Развитие современной авиационной и космической техники, а также транспортного машиностроения требует качественного улучшения технических характеристик применяемых материалов. Главными требованиями к новым материалам являются сочетание максимальной прочности и жесткости конструкций с минимальными весовыми характеристиками, максимальной ударной вязкости в широком диапазоне температур, высоких износостойкости и несущей способности, необходимых трибологических свойств, высокой усталостной прочности, надежности и длительного ресурса при воздействии значительных нагрузок и термоциклирования. Этим требованиям удовлетворяют алюмоматричные дисперсноупрочненные композиционные материалы (АКМ), целенаправленное регулирование состава и совершенствование методов изготовления которых позволяет выйти на принципиально новый уровень эксплуатационных свойств и низкой себестоимости. В качестве материала матрицы АКМ используют технически чистый алюминий, а также сплавы на его основе. Армирующими частицами могут быть карбиды кремния, титана или бора, оксиды алюминия и титана, алмазы, графит, углеродные нанотрубки, графен. В настоящее время разработано множество методов получения АКМ: путем спекания порошков, инфильтрацией расплава, литьем с предварительным перемешиванием, печатью на 3D принтере. В некотором смысле использование литейных процессов для получения АКМ является предпочтительным, поскольку в жидкофазных процессах химические реакции *in situ* формируют в матрице равновесные, термодинамически стабильные армирующие фазы, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими межфазными свойствами, например, смачиваемостью. Кроме того, данный метод позволяет регулировать размер армирующих частиц. 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. Проанализированы достоинства и недостатки литейных технологий получения АМК, представленные в настоящее время, прежде всего, технологиями *ex situ* с наиболее распространённым вариантом реализации *stir casting* технологии. Отмечена двухстадийность процесса *Comprocasting* как самого технологичного варианта литья с перемешиванием упрочняющей фазы. Литье перемешиванием для алюмоматричных композиционных материалов является наиболее экономичным, и поэтому достаточно широко представлено в промышленности композитами под торговой маркой *Duralcan* (США), с упрочняющей фазой в виде карбида кремния с размерами 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*.

Методы *in situ* позволяют получить частицы оксидов, карбидов, нитридов или боридов в алюминиевой матрице. По результатам анализа энергий Гиббса реакций взаимодействия с расплавом для различных прекурсоров показана перспективность использования взаимодействия расплава с кислородом *in situ*. Однако 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. Для решения указанной проблемы обоснована разработка технологии получения оксид-алюминиевого композиционного материала с применением метода продувки алюминиевого расплава кислородом с предварительной гидрогенизацией расплава. Обосновано обеспечение значительной доли армирующих фаз в матрице путем введения в расплав частицы упрочняющей керамической фазы без дорогостоящих прекурсоров.

Во второй главе приведена технология получения АМК и методы его исследования. В патенте, принятом за основу, катализатором разрушения оксидной пленки являются углеводороды, при термическом разложении которых исходные компоненты реагируют с кислородом только на зеркале расплава (из-за высокого поверхностного натяжения алюминия), повышая температуру последнего. Углерод формирует саже-коксовые включения, снижающие прочность композиционного материала. Поскольку водородной пористости в полученном композите не обнаружено, сделан вывод о его расходовании в процессе продувки. Авторы предложили в качестве катализатора разрушения оксидной пленки водород,

вводимый в расплав алюминия в виде гидрида титана (II), широко применяемого при производстве алюминиевых пен.

Задачей технологического процесса является получение композита, насыщенного компактными оксидными включениями размером значительно меньше зёрен для блокирования зернограничного проскальзывания. В качестве концентраторов напряжений оксидной плёнки на поверхности раздела (расплав – газ) выступают оксиды, образованные легирующими и примесными компонентами сплава. Применение теории образования защитного оксида легирующего элемента и фактора сплошности Пиллинга–Бэдвордса показало, что критический уровень фактора колеблется в диапазоне 1,64 – 1,77. Проведённые испытания для различных систем сплавов на основе алюминия позволили уточнить необходимость дополнительного компонента с наиболее высоким уровнем фактора Пиллинга–Бэдвордса для измельчения оксидной пленки после разрушения на зеркале расплава. Исходными сплавами для дальнейших исследований были предложены АК7–АК9 с повышенным содержанием железа.

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

В третьей главе представлены результаты анализа формирования структуры литых образцов АМК. Показано, что хрупкое 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, схожее по механизму с модифицированием второго рода для литых структур, 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, согласно которой расчётная доля оксида алюминия пузырей близка к экспериментально полученным значениям оксида алюминия в композите. По материальному балансу плавки косвенно доказано, что причиной разрушения оксидных пузырей является образование летучих субоксидов алюминия при температуре 950 – 1400 °С. Причём объёмное разрушение оксидных пузырей без насыщения расплава водородом при температуре 1000 °С в объёме расплава подтверждено экспериментально. Таким образом, показана необходимость

водородного насыщения, с последующим выносом водорода на зеркало расплава для локального повышения температуры при горении в атмосфере печи. Предложенный альтернативный метод предотвращения газовой пористости в литых композитах за счёт значительного увеличения удельной поверхности оксидных включений позволяет снизить содержание водорода на поверхности включений до практически монокатомного уровня. Исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионноустойчивая замена 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

Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их соответствием результатам теоретических расчетов, применением комплекса современных методов 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. Установлено значительное измельчение интерметаллидов и кремния, а также субзерен твердого раствора в композите, связанное с наличием в структуре около 5 % дисперсных частиц оксида алюминия размером 150 – 300 нм, которые блокируют зернограничное проскальзывание при внешнем механическом нагружении, что, в свою очередь, способствует повышению предела текучести более чем на 50 % от исходного сплава. Показано, 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

Теоретическая значимость работы состоит в расширении представлений о механизмах формирования АМК методом литья и способах решения проблемы водородной пористости литых алюминиевых сплавов. Практическая значимость работы заключается в следующем: предложен новый метод получения литого композиционного материала *in situ*, обладающего повышенными по сравнению с исходным сплавом прочностью и коррозионной стойкостью. 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. Положения, выносимые на защиту, сформулированы в общем виде и не раскрывают сути полученных новых результатов.
2. Слишком подробно дано описание использованного оборудования и методов исследований структуры композитов. Это известные методы. Достаточно было привести тип оборудования и конкретные использованные условия съемки.
3. Каким способом определяли температуру расплава?
4. В работе не определены такие показатели коррозионной стойкости, как глубина и скорость коррозии. Утверждение, что “поверхность интерметаллидов хорошо изолирована от коррозионной среды” не подтверждено иллюстративно.
5. В тексте диссертации встречаются выражения “значительное количество” и “значительное увеличение”, которые требуют конкретизации, особенно в выводах и пунктах научной новизны.

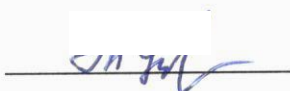
Заключение

Указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы А. А. Шефера. Она является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, содержит новые важные теоретические и экспериментальные данные, выводы по результатам работы обоснованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа А. А. Шефера является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи создания научных и технологических основ нового способа получения композиционных материалов методом продувки гидрогенизированного расплава на основе алюминия кислородом, имеющей значение для развития порошковой металлургии и композиционных материалов. Диссертация соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Шефер Арсений Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории микромеханики материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения имени Э. С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук, доктор технических наук (2.6.17. Материаловедение), доцент



Пугачева Наталия Борисовна

Тел. +7 (343) 362-30-23. E-mail: nat@imach.uran.ru.
620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
06 июня 2023 г.

Подпись Н. Б. Пугачевой удостоверяю.
заместитель директора по научной работе
к.т.н.



И. С. Каманцев