

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
ДЕДЯЕВОЙ ЕЛЕНЫ ВАЛЕРЬЕВНЫ
«ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Si ПРИ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ»,
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Обработка конструкционных и функциональных материалов методом горячего изостатического прессования (ГИП) активно применяется в промышленности для уплотнения структуры литейных сплавов, компактирования порошков в технологиях порошковой металлургии и других случаях. При обработке каждого конкретного материала особенно важное значение имеет регламентация параметров ГИП (температуры, давления и времени), которая, по существу, и определяет эффективность обработки. Дело в том, что в процессе ГИП в структуре сплавов могут происходить как позитивные, так и негативные изменения с точки зрения влияния на эксплуатационные характеристики. Например, удаление усадочной пористости в лопатках газотурбинных двигателей блокирует процесс образования на порах микротрещин, и это безусловно положительное явление, а необратимый процесс роста зерен в дисковых сплавах понижает сопротивление усталостному разрушению. В литейных алюминиевых сплавах системы Al-Si при ГИП наблюдаются процессы локального оплавления, резко снижающие эксплуатационные характеристики отливок.

Приемлемый баланс между явлениями со знаком «+» и «-» достигается путем научно-обоснованного выбора параметров ГИП, который в значительной мере основан на закономерностях фазовых и структурных превращений в условиях всестороннего сжатия при ГИП. Поэтому считаю актуальной тему диссертационной работы Е.В. Дедяевой, целью которой являлось физико-химическое исследование фазовых превращений в бинарных сплавах системы Al-Si при давлениях около 100 МПа и температурах до 750 °С.

Актуальность диссертационной работы подтверждается ее выполнением в рамках плана научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, при поддержке на разных этапах грантом РФФИ № 11-03-00689-а, программами фундаментальных исследований Президиума РАН I.14П, Отделения химии и наук о

материалах РАН №2 «Инновационные разработки металлических, керамических, стекло-композиционных и полимерных материалов».

Публикации и апробация работы

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых изданиях из перечня ВАК и представлены на российских и международных конференциях: X, XI, XII, XIII, XIV Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», М., ИМЕТ РАН (2013-2017 гг.); The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), August 17-21, Espoo, Finland (2014); XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), 16 – 23 сентября, С.-Петербург (2016).

Обоснованность и научно-практическая значимость научных положений

В диссертационной работе Е.В. Дедяевой проведено систематическое исследование влияния давления до 200 МПа, типичного для газостатической обработки промышленных и функциональных сплавов, на фазовые превращения при охлаждении и нагревании серии сплавов системы Al-Si. Изучена микроструктура, и особенно усадочная пористость, химический состав фаз, проведены испытания некоторых механических свойств сплавов с заданной микроструктурой. **Новизна полученных в работе научных результатов** (экспериментальные значения критических точек, распределение пор по размеру и другие характеристики ансамбля пор, и многое другое) у меня не вызывает сомнений.

При регламентации параметров ГИП конструкционных и функциональных сплавов обычно ориентируются на значения критических точек в сплавах, установленных при атмосферном давлении. Например, при назначении температуры газостатической обработки жаропрочных никелевых сплавов обычно используют в качестве ориентира температуру полного растворения упрочняющей гамма-штрих фазы. Однако в настоящей работе показано, что такой подход следует изменить или уточнить: типичные для обработки промышленных сплавов давления в газостате (100 ÷ 200 МПа) могут заметно смещать критические точки, и этот фактор можно учесть уже на этапе планирования эксперимента. Для большинства существующих промышленных сплавов, которые подвергаются ГИП, параметры обработки уже установлены методом проб и ошибок. Однако предлагаемый автором подход принесет большую пользу при разработке новых сплавов как дополнение к существующему методу компьютерного конструирования. Таково в обобщенном виде важное **практическое значение настоящей работы**.

Диссертация состоит из введения, обзорной главы, методической главы, и трех глав с изложением полученных экспериментальных результатов и их обсуждением, списка цитируемых литературных источников. Работа изложена на 199 страницах, содержит 129 рисунков и 14 таблиц.

Во **введении** обоснован выбор объектов исследований – сплавов системы Al-Si, экспериментальных методов определения критических точек при фазовых превращениях в условиях всестороннего сжатия и структурных исследований, обоснован диапазон выбранных для изучения параметров ГИП, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературных источников по теме исследования. Во-первых, рассматриваются методики изучения фазовых равновесий при высоких давлениях с помощью аппаратуры, в которой высокое давление генерируется в жидкой, твердой или газовой среде. Во-вторых, показано, что в большей части источников представлены результаты изучения фазовых превращений при высоких давлениях $1\div 7$ ГПа ($1000\div 7000$ МПа), в то время как диапазон давлений до 500 МПа, особенно важный для обработки промышленных сплавов, пока мало исследован. Представлены результаты и подробно обсуждается влияние высоких давлений на фазовые равновесия в сплавах Ti-Ni, Al-Cr, Al-Ti, Fe-Ti, Ti-Co, Ti-Si, а также некоторых многокомпонентных конструкционных и функциональных сплавах. Подчеркивается существенное влияние высокого давления на растворимость компонентов и микроструктуру сплавов. Специально рассматриваются сплавы системы Al-Si, которая является основой важного класса промышленных сплавов (силумины), сформулированы актуальные направления исследования баротермических явлений в этих сплавах.

Во **второй главе** представлена информация о **методах** проведения исследований. Для регистрации термических эффектов при нагревании\охлаждении сплавов использовали дифференциальный термический анализ образцов, помещенных в рабочую камеру установки горячего изостатического прессования фирмы “ABRA” (Швейцария). Подробно описаны аппаратура и методика дифференциального баротермического анализа (ДТА в условиях всестороннего сжатия), методы исследования структуры (световая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ), а также методики испытаний механических свойств и измерения коэффициентов термического расширения. Особое внимание уделяется компьютерным методам обработки экспериментальных данных. Все это свидетельствует об очень эффективном методическом обеспечении работы и вызывает доверие к полученным результатам.

Новые результаты, полученные диссертантом, приведены в третьей, четвертой и пятой главах.

Важное место в **третьей и четвертой главах** занимает исследование особенностей микроструктуры Al-Si, подвергнутых ГИП, по сравнению с исходным состоянием. Предметом особенно пристального внимания автора в этих исследованиях является пористость, и это оправдано, поскольку уплотнение микроструктуры в результате удаления пор и является главной задачей газостатической обработки. Представлены гистограммы распределения пор по размерам, количественные характеристики пор и других элементов микроструктуры в бинарных Al-Si сплавах. Установлено, что в результате проведения ГИП высокая для всех сплавов исходная микропористость удаляется по механизму пластической деформации и диффузионного массопереноса, и формируются плотные материалы. С помощью дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 790⁰С при давлении сжатого аргона около 100 МПа исследованы фазовые превращения в двойных сплавах алюминий-кремний с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат. %.

Среди полученных в работе результатов в качестве наиболее интересных и практически важных отмечу следующие. Сопоставление результатов количественного металлографического анализа и ДТА позволило автору определить значение важнейшего параметра газостатической обработки алюминиевых сплавов при давлении 100 МПа – температуру, которая составляет 560⁰С. Предложенная в работе методология выбора оптимальных параметров ГИП представляется мне универсальной и может быть использована при обработке любых конструкционных сплавов.

При газостатической обработке всех сплавов по предложенному режиму сканирующая электронная микроскопия выявила в микроструктуре ультрадисперсные частицы кремния. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволила определить размер наночастиц кремния, который в сплаве 16Si-Al составил несколько нанометров. При этом в сплаве 16Si-Al при анализе ПЭМ-контрастов установили высокую плотность краевых дислокаций в α -матрице, порядка $2,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, на которых и происходит выделение кремниевых наночастиц.

В **пятой** главе приведены результаты испытаний механических свойств и измерения коэффициентов термического расширения (КТР, в интервале температур 20÷100⁰С) нескольких исследованных сплавов, подвергнутых ГИП. После газостатической обработки двойных сплавов Al-Si коэффициент термического расширения уменьшается и составляет ~ 0,9 от значения КТР термически обработанных двойных силуминов, предел прочности доэвтектического и эвтектического сплавов равен 135÷142 МПа, а относительное удлинение достигает 29÷34%, что сравнимо с пластичностью чистого алюминия.

Установлено, что ГИП по режиму 100МПа/560⁰С/3 часа вызывает снижение микротвердости сплавов, что автор связывает с изменением морфологии кремниевой структурной составляющей, которая в исходных сплавах обладает игольчатой морфологией.

В целом полученные автором результаты и установленные закономерности являются новыми, научно значимыми и могут быть использованы при определении режимов газостатической обработки перспективных сплавов, получаемых методами традиционной и порошковой металлургии. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что научная и практическая значимость результатов диссертационной работы высока и несомненна.

Из **недостатков** диссертационной работы Е.В. Дедаевой отмечу следующие:

- 1). Мне кажется не очень удачным название работы («Фазовые превращения...при **высоких давлениях и температурах**» - выделено мной), фактически направленной на исследование фазовых превращений в сплавах системы Al-Si при «умеренных» давлениях P и температурах T (давления ≈ 100 МПа, температуры ≈ 700 °С). Трудно признать высокими указанные значения параметров обработки, хотя их прикладное значение не вызывает сомнений. Как правильно отмечено самим автором в диссертационной записке, высокими принято считать давления уровня 1000 МПа и выше. Указанная неточность в терминологии отразилась и в тексте диссертации, например, интерметаллид Ni₃Al назван «тугоплавким» (стр. 51), хотя температура его плавления ниже таковой для никеля, который не относится к числу тугоплавких металлов, и т.п.
- 2). У меня имеется вопрос по методической части исследования. В работе, посвященной оценке влияния ГИП на фазовые превращения в сплавах хотелось бы видеть более тщательную оценку точности метода дифференциального баротермического анализа. Это важно для определения достоверности некоторых результатов. Например, в общем выводе 2 сказано: «Установлено повышение температуры солидуса сплавов до 3÷5⁰С при нагреве, и понижение канонических значений на 3÷5⁰С при охлаждении». Вопрос: действительно ли удавалось зарегистрировать изменение температуры плавления-затвердевания на 3⁰С в газостате с помощью термограмм? Имеющихся в диссертации указаний типа «Методика... позволяет фиксировать изменения дифференциального сигнала на уровне 0,1-0,2⁰С», стр. 104, недостаточно для ответа на поставленный мною вопрос.
- 3). Для диссертационной записки характерна тщательная проработка многих аспектов методики проведения эксперимента, кроме одного, но очень важного: каким металлургическим методом получали исследованные сплавы? Указаний типа (цитирую стр. 106, 110) «...сплав 10Si-Al [67-72] синтезированный сплавлением порошков Al и Si...», «В

закристаллизованном с высокой скоростью исходном сплаве 20Si - 80Al...» явно недостаточно для того, чтобы получить представление о способе производства сплавов.

4). Я не могу согласиться с одним из пунктов научной новизны работы, а именно (*цитирую*): «установленные методом дифференциального баротермического анализа процессы диссоциации/коагуляции **кремниевых кластеров** при 100 МПа в высококремнистом силумине 20Si-Al в **жидкой фазе** при температуре $\sim 718^{\circ}\text{C}$ » (выделено мной). Предлагаемая автором интерпретация некоторых эффектов на термограммах сплавов у меня вызывает возражение. Дело в том, что исследование структуры расплавов (жидкости) является самостоятельной и сложной областью физикохимии конденсированного состояния, и вряд ли стоило использовать эти представления в данной работе.

5). На многих фотографиях микроструктуры сплавов в диссертации, например, рис. 74, 78, 91, 95 и др., отсутствует масштаб, что затрудняет проведение структурных оценок (типа «дисперсная», «игольчатая» и т.п.). Цифровое указание масштаба типа x50, x100 (вместо масштабной линейки) в настоящее время в научной литературе не принято использовать.

Общая оценка диссертации Е.В. Дедаевой

Диссертационная работа Е.В. Дедаевой является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой, результаты которой представляют интерес для неорганической химии и физического материаловедения.

Диссертация имеет завершенный вид, оформлена в соответствии с нормативными требованиями. Опубликованные материалы диссертации и автореферат полностью отражают содержание работы.

Представленные выше результаты анализа диссертационной работы Е.В. Дедаевой дают основание считать, что работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Дедаева Елена Валерьевна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени.

Главный научный сотрудник –

Ученый секретарь НТС ОАО «Композит»,

доктор физ.-мат. наук, профессор



И. Разумовский

Разумовский Игорь Михайлович

Сведения об оппоненте

Разумовский Игорь Михайлович

доктор физико-математических наук

шифр и наименование специальности, по которой была защищена диссертация:
специальность 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

профессор

Главный научный сотрудник – Ученый секретарь НТС ОАО «Композит»

Рабочий адрес: 141070 Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская 4

Тел. 8 495 513 21 24, e-mail: info@kompozit-mv.ru

Домашний адрес: 141560 Москва, ул. Коненкова, дом 19а, кв. 198.

Тел. 8 967 098 47 42, e-mail: razigor43@gmail.com

