



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002,
факс: +7 (343) 375-97-78; тел.: +7 (343) 374-38-84
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

11 СЕН 2020

№ 01.09 - 07/440

На № _____ от _____



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

А.В. Германенко

«11» сентября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение
высшего образования «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
на диссертационную работу Наумовой Евгении Александровны
«Разработка научных основ легирования алюминиевых сплавов эвтектического
типа кальцием», представленной на соискание ученой степени доктора
технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов»

Актуальность темы диссертационной работы

Повышение требований к энерго- и ресурсосбережению, снижению весовых характеристик техники при сохранении эксплуатационных свойств обуславливает актуальность замены сплавов на основе тяжелых металлов (в частности, железа и меди) на легкие сплавы, прежде всего, на основе алюминия. Увеличение доли российской алюминиевой продукции на внутреннем и внешнем рынках является крупной народно-хозяйственной задачей, а для ее решения необходимо создание новых продуктов на основе алюминиевых сплавов с улучшенным комплексом эксплуатационных, технологических и экономических показателей. Промышленные

сплавы, в которых основными легирующими элементами являются кремний, медь, магний и цинк, в значительной мере, исчерпали ресурс существенного улучшения требуемых свойств. В диссертации Наумовой Е.А. предложены принципиально новые сплавы, основой которых является система Al-Ca. легирования алюминиевых сплавов новой добавкой – кальцием. До недавнего времени кальций, являясь одним из самых распространенных в природе металлов, практически не рассматривался для легирования алюминиевых сплавов. Именно рассмотрение кальция как основного легирующего элемента определяет **актуальность** и масштабность диссертационной работы Наумовой Е.А.

Структура и основное содержание диссертации

Представленная Наумовой Е.А. научная квалификационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложений. Объем работы составляет 307 страниц текста, включая 82 таблицы, 189 рисунков. Список литературных источников содержит 210 наименований. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Во **введении** приведена актуальность и масштабность работы, сформулированы цели и задачи проводимого исследования, представлены научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту, по результатам работы приведены сведения о публикациях, представлены структура и объем диссертации.

В **первой** главе обобщены и проанализированы известные сведения о двойных эвтектических системах на основе алюминия: Al-Si, Al-Ni, Al-Ce, Al-La, Al-Ca, а также о многокомпонентных сплавах на основе этих систем. Выявлены преимущества алюминиево-кальциевой эвтектики: тонкая литая структура (не требуется модифицирование, как при литье силуминов), высокая доля эвтектического интерметаллида Al_4Ca в структуре (в 3 раза больше, чем в эвтектическом силумине), высокая коррозионная стойкость, низкая плотность, низкая стоимость (в отличие от систем с никелем и редкоземельными металлами). Изучена фазовая диаграмма тройной системы Al-Ca-Sc. На примере сплава Al-7,6%Ca-0,3%Sc показано, что алюминиевые сплавы на основе Ca-содержащей эвтектики с добавкой скандия позволяют добиться существенных преимуществ по сравнению с широко используемыми промышленными по ряду показателей

превосходят и могут заменить промышленные силумины типа АК7ч. Исследовано воздействие кручения под высоким давлением на сплавы с высоким содержанием интерметаллида Al_4Ca . Установлено, что из них можно получать деформированные заготовки при повышенной и комнатной температурах, причем, сам интерметаллид Al_4Ca имеет высокие пластические характеристики при высоких температуре и/или давлении.

Во **второй** главе проанализированы фазовый и структурный составы сплавов на основании расчетов, выполненных в программе Thermo Calc, систем: Al-Ca-X и Al-Ca-Sc-X (где X, Y- Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Zr, Mn). В большинстве из них обнаружены тройные алюминиды с кальцием (в том числе ранее неизвестное соединение $Al_{10}CaFe_2$), что предопределяет отличие в строении реальных диаграмм состояния от расчетных. что обуславливает сложное строение соответствующих фазовых диаграмм. Спрогнозировано строение некоторых тройных диаграмм (Al-Ca-Fe, Al-Ca-Ni, Al-Ca-Mn) в близкой к алюминию области. Показана степень смещения фазовых границ при увеличении скорости охлаждения, рассчитаны параметры кристаллизации и доли фаз в экспериментальных сплавах, выбраны перспективные системы легирования. Показано, что наличие дополнительных легирующих элементов X (кроме кремния) практически не сказывается ни на температуре максимального упрочнения, ни на уровне упрочнения твердого раствора наночастицами фазы $L1_2$.

Третья глава посвящена высокопрочным сплавам на основе системы Al – Zn – Mg – Ca. Подробно изучено влияние соотношения между цинком и кальцием на структуру отливок и деформированных полуфабрикатов в различных состояниях. Установлено, что увеличение содержания цинка приводит к образованию первичных кристаллов Al_4Ca при более низких концентрациях кальция. Изучено распределение цинка между твердым раствором алюминия и интерметаллическими фазами (Ca-содержащими и T- $Al_2Mg_3Zn_3$) в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca. Показано, что данное распределение цинка следует учитывать при выборе оптимального состава сплава. Проведена оценка деформируемости сплава Al-10Zn-3,5Ca-3Mg с помощью установки физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Установлено, что сплав пригоден для деформационной обработки. Обоснованы и выбраны перспективные составы сплавов. Рассмотрены

механические и технологические свойства при литье и деформационной обработке. Показано, что добавка цинка позволяет существенно улучшить литейные свойства по сравнению с базовыми сплавами системы Al-Zn-Mg.

Анализ фазового состава и структуры сплавов этой системы в литом и термообработанном состояниях позволил автору установить наличие растворимости цинка в кристаллах фазы Al_4Ca , выбрать оптимальные режимы термической обработки (для получения сферических частиц фазы $(Al,Zn)_4Ca$ в структуре сплава и максимального упрочнения в результате старения). Исследование состава и свойств первичных кристаллов и эвтектик с разным содержанием цинка позволило установить оптимальные соотношения содержания кальция и цинка в высокопрочных сплавах. Предварительные исследования технологической пластичности выбранных сплавов с помощью моделирования термдеформационных процессов позволили экономно распорядиться материалом экспериментальных сплавов и при этом получить ценные данные для реального технологического процесса прокатки. Полученные автором высокие прочностные свойства новых сплавов наряду с их высокой технологичностью при литье, малой плотностью и высокой коррозионной стойкостью представляют несомненный научный и практический интерес.

В **четвертой** главе рассматриваются фазовые диаграммы, включающие редкоземельные металлы церий и лантан. Исследованные автором системы легирования Al-Ca-Ce, Al-Ca-La, Al-Ca-Ni-Ce, Al-Ca-Ni-La, Al-Ca-Fe-Si, Al-Ca-Mn-Fe, Al-Ca-Mg-Si, а также эвтектические сплавы на их основе могут быть весьма перспективны для применения в аддитивных технологиях из-за их дисперсной многофазной структуры, термостойкости и превосходных литейных свойств.

На примере ряда экспериментальных сплавов (на основе систем Al-Ca-Fe-Si, Al-Ca-Mn-Fe, Al-Ca-Mg-Si) показано, что сплавы на основе алюминиево-кальциевой эвтектики высокотехнологичны, как при фасонном литье, так и при обработке давлением. Это обусловлено сочетанием узкого интервала кристаллизации и благоприятной морфологией эвтектики.

Пятая глава посвящена исследованию сплавов, технология получения полуфабрикатов из которых не требуют операций гомогенизации и закалки. Установлена совместимость сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe-Si с малыми добавками

циркония и скандия. В частности, показано, что совместное введение 0,25%Zr и 0,1%Sc в базовый сплав Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe позволяет реализовать эффект дисперсионного твердения, обусловленный наночастицами фазы $L1_2 - Al_3(Zr,Sc)$, без использования закалки. Данное упрочнение сохраняется вплоть до 450 °С. При более высоких температурах происходит разупрочнение, связанное с укрупнением этих частиц. Такие сплавы могут иметь высокую технологичность, как при литье, так и при обработке давлением, что позволяет реализовать хорошее сочетание технологичности и механических свойств.

В **шестой** главе проанализирована степень соответствия сплавов на основе кальций-содержащих эвтектик общим принципам разработки сплавов эвтектического типа. Показано, что максимально желаемая структура, при которой достигается наилучшее сочетание различных эксплуатационных характеристик – это структура, подобная композиционному материалу, в котором твердые упрочняющие частицы (предпочтительно разного размерного уровня) равномерно распределены в пластичной матрице.

Диссертационная работа содержит общие выводы, список используемых источников и приложения.

К наиболее значимым результатам диссертации Наумовой Е.А., обуславливающими ее **научную новизну**, относится то, что в ней впервые обоснована возможность использования кальция, как основного легирующего элемента высокотехнологичных алюминиевых сплавов конструкционного назначения. Сформулированы принципы разработки конструкционных алюминиевых сплавов эвтектического типа, легированных кальцием, основанных на закономерностях распределения легирующих элементов в многокомпонентных системах между алюминиевой матрицей и эвтектическими фазами. Установлены зависимости между составом, структурой и свойствами сплавов на основе системы Al-Ca-Zn-Mg; предложены режимы термической и деформационных обработок, обеспечивающие комплекс механических свойств кальцийсодержащих сплавов на уровне высокопрочных сплавов 7xxx серии. Несомненной научной ценностью является построение и анализ многокомпонентных фазовых диаграмм применительно к алюминий-кальциевым сплавам. Установлено, что многокомпонентные алюминий-кальциевые сплавы, содержащие до 40 об.%

интерметаллидных фаз, после сфероидизирующего отжига приобретают структуру, характерную для композитов.

Основная **практическая значимость** выполненной работы состоит в том, что в ней были обоснованы и предложены общие технологические рекомендации по разработке различных групп алюминиево-кальциевых сплавов. Приведены конкретные примеры реализации разработанных принципов. В частности, на примере сплавов систем Al–Ca–Fe–Si, Al–Ca–Mn (Fe,Si) подтверждена перспективность использования кальций-содержащих сплавов для производства фасонных отливок на серийном оборудовании, в том числе методом литья под давлением, позволяя достигать временного сопротивления в литом состоянии (без термообработки) более 200 МПа. На примере высокопрочных модельных сплавов системы Al–Ca–Zn–Mg обоснована возможность получения в горячекатаных листовых образцах и штампованном поршне прочностных свойств на уровне сплавов 7xxx серии. Отраженные результаты показывают, что для предлагаемых сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики нет необходимости изменять традиционных технологический процесс приготовления и заливки сплавов. Приведены примеры опытно-промышленного опробования алюминиево-кальциевых сплавов при получении фасонных отливок, слитков и деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании. Кроме того, в проведенном исследовании показано, что сплавы на основе алюминиево-кальциевой эвтектики имеют потенциал для использования в аддитивных и гибридных технологиях, что, в сравнении с марочными сплавами, делает их более востребованными.

С учетом огромных сырьевых запасов кальция и возможности использовать имеющееся серийное оборудование продвижение новых сплавов предполагает рост объема потребления алюминия, что в настоящее время представляет одну из приоритетных народнохозяйственных задач.

Результаты работы хорошо освещены в научной печати. Автором опубликовано 33 статьи, получено 4 патента, и издана в соавторстве монография.

По работе имеются вопросы и замечания, некоторые из которых весьма существенные:

1. Название работы «Разработка научных основ....». В чем же они заключаются, так как в тексте работы они четко не сформулированы.

2. Можно ли на основании работы предложить химический состав, технологию производства, параметры технологических операций для конкретного функционального изделия, причем, лучше массового потребления?
3. Из текста диссертации не ясно: как при расчете (прогнозировании) фазового состава сплавов в программе «ThermoCalc» проводился выбор (задание) фаз? Если данная операция не проводилась, то каким образом осуществлялась оценка достоверности расчетов?
4. Использовались ли при расчетах в «ThermoCalc» его возможности по прогнозированию фазовых составов в случае квазиравновесной кристаллизации (слабонеравновесной), т.е. метод Шайла?
5. В анализе возможности создания новой группы сплавов Al-Ca использован принцип формального подобия. То есть диаграмма фазового равновесия данной системы содержит эвтектическое превращение, подобно системам Al-Si, Al-Ni и т.п., и при дальнейшей термической обработке эвтектическая структура является склонной к сфероидизации части ее составляющих. Однако механические свойства материалов (в первую очередь, прочность и пластичность) подобных систем в значительной степени определяются величинами и направленностями межатомных связей, как в твердых растворах, так и на межфазных границах. Какие основания считать, что принцип подобия будет работать и на уровне атомной структуры с учетом того, что электронная структура Ca (щелочной металл) и Si (полупроводник), Ni (3d-переходный металл)?
6. В работе для экспериментальных сплавов приведен химический состав по «шихтовым материалам». Непонятно проводился ли химический состав сплавов в твердом состоянии.
7. В работе выполнен анализ фазового состава изученных сплавов в основном на основании расчетов по программе «Thermo Calc». Экспериментальные методы анализа фазового состава фактически не использовались. Рентгеноструктурный анализ практически не использовался, а дифракционная электронная микроскопия представлена крайне скупо без расчетов и анализов картин микродифракции. Метод МРСА в данном случае не могут служить доказательством образования той или иной фазы, так как

они могут содержать различные артефакты, обусловленные «подсветкой» от соседних микрообластей и, главное, они не позволяют понять уровень стабильности/метастабильности фаз, которые образуются в сплавах особенно при упрочняющей обработке. При этом, в частности, автор утверждает о том, что фаза Al_3Zr имеет структуру L_{12} , которая метастабильна и как, методами «Thermo Calc» это можно установить – большой вопрос.

В этой связи считаем, что представленные фазовые диаграммы нуждаются в качественном экспериментальном подтверждении.

8. Автор предлагает к применению сплавы, которые не отличаются высокими пластическими свойствами, что и характерно для литейных сплавов. Однако в работе нет никаких данных о вязкостных свойствах этих сплавов, которые, по всей видимости, будут достаточно низкие. Без этих данных нельзя говорить о промышленном применении этих материалов, что затрагивает однозначность практической значимости работы.
9. Анализируя коррозионную стойкость сплавов, например, на стр.178 и далее, диссертант межкристаллитную коррозию оценивает по изменению массы образца, что недопустимо. По изменению массы можно говорить об общей коррозии, но никак не о межкристаллитной. Такой подход свидетельствует о невысокой компетенции автора в коррозионных испытаниях.

Высказанные замечания затрагивают основные положения, выносимые автором на защиту. В этой связи **достоверность** некоторых основных положений выносимых на защиту нуждается в более аргументированном экспериментальном подтверждении, для которых необходимо выполнение дополнительных исследований.

По формальным признакам работа соответствует паспорту специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, однако в ней нет подтверждений некоторых основных выводов, что не позволяет однозначно считать работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно п. 2.2. Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСИС».

Заключение

Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, а полученные результаты полностью соответствуют поставленным целям и задачам и являются достаточно новыми, обоснованными и частично достоверными, а ее автор, Наумова Евгения Александровна, при активной защите заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Наумовой Е.А. рассмотрена и обсуждена на научном семинаре кафедры «Термообработка и физика металлов» ИНМТ УрФУ 10 сентября 2020 года, протокол №1.

Заведующий кафедрой, профессор, д.т.н.

А.А.Попов

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

Попов А.А.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УрФУ
МОРОЗОВА В.А.

