

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию
Самойленко Виталия Вячеславовича
«Структура, механические свойства и коррозионная стойкость
поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной
электронно-лучевой наплавки порошковых тантал-циркониевых
смесей на титановые сплавы», представленной на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности
05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)**

Актуальность темы диссертационной работы

Титан и его сплавы в последнее время все чаще используются в качестве основного конструкционного материала в узлах и деталях ответственного назначения работающих в условиях непрерывного воздействия агрессивных сред. Тем не менее, существуют среды, в которых титановые сплавы не являются стойкими и разрушаются с большой скоростью – это кипящие растворы сильных кислот. Низкая стойкость в подобных условиях значительно ограничивает область их применения.

С целью решения данной проблемы в работе предлагается комплексный подход, основанный на поверхностном электронно-лучевом легировании титановых заготовок танталом и цирконием. Подход позволяет повысить коррозионную стойкость титана в кипящих растворах сильных кислот, при значительной экономии дорогостоящих элементов и сохранении механических характеристик защищаемого материала, поскольку легирующие элементы локализованы только в поверхностных слоях. Высокая энергия электронов в пучке в сочетании с большой его мощностью, а также реализация метода в воздушной атмосфере позволяют с высокой скоростью обрабатывать большой объем порошкового материала, нанесенного на защищаемую поверхность.

Ранее, получение коррозионностойких слоев данным методом на титановых заготовках, было реализовано с использованием систем Ti-Ta и Ti-Ta-Nb. Наносимые слои кроме порошков легирующих элементов и флюса содержали некоторое количество титана, выступающего в роли смачивающей компоненты. В данной работе автор предлагает заменить порошок титана на цирконий. Такое решение имеет ряд преимуществ. Цирконий является элементом - аналогом титана и образуется с ним непрерывный ряд твердых растворов при любых концентрациях. Коррозионная стойкость циркония в кипящих кислотах близка к стойкости тантала. За счет исключения титана из порошковой смеси суммарная концентрация

коррозионностойких элементов в слое увеличиться. В литературе практически отсутствуют данные о коррозионной стойкости сплавов системы Ti-Ta-Zr в кипящих кислотах. Получение их позволяет дополнить существующие данные и определить область наиболее благоприятной эксплуатации. В связи с этим решаемые в диссертационной работе задачи имеют как научную, так и практическую значимость.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Самойленко В.В. изложена на 235 страницах основного текста, включающих введение, шесть разделов, заключение, список литературы из 184 источников и три приложения. Общее количество рисунков составило 70, таблиц – 24.

Во введении диссертационной работы описана актуальность темы исследования, степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Описаны методы исследования, приведены положения, выносимы на защиту, степень достоверности и сведения об апробации результатов работы.

Первый раздел посвящен литературному обзору по теме исследования. Кратко изложены основные свойства титана, приведена классификация сплавов на его основе. Подробно рассмотрена коррозионная стойкость титановых сплавов в различных средах. При этом основной упор сделан на коррозию металла в кипящих растворах сильных кислот. Описаны различные методы защиты титана в подобных условиях включающие введение ингибиторов, электрохимическую защиту и легирование. Проведен анализ двойных и тройных систем коррозионностойких титановых сплавов и дано обоснование целесообразности выбора системы Ti-Ta-Zr. Рассмотрены методы нанесения тантала и циркония на плоские заготовки, а также проведена их сравнительная оценка.

Во втором разделе приведены характеристики исходных материалов. Подробно описан метод электронно-лучевой наплавки, приведены схемы процесса наплавки и ускорителя электронов ЭЛВ-6. Обоснован выбор составов исходных порошковых насыпок и поиск оптимальных режимов однократной и многократной наплавки.

Анализ строения материалов проводился на различных масштабных уровнях с использованием оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа. С целью оценки уровня механических свойств был задействован комплекс методик, включающий испытания материалов на статическое растяжение, ударный изгиб, прочность на отрыв, измерение микротвердости и износостойкости.

Для оценки коррозионной стойкости в работе выбран наиболее простой и надежный метод определения показателя коррозии – весовой. Стойкость наплавленных материалов оценивалась в кипящих растворах азотной, соляной и серной кислот.

Третий раздел посвящен исследованию структуры поверхностно легированных танталом и цирконием слоев, сформированных на титановых пластинах. Показано, что электронно-лучевая наплавка позволяет наносить слои большой толщины 1,9...2,4 мм с различным соотношением легирующих элементов. Концентрация тантала в слоях увеличивалась от 4 до 31 % при одновременном уменьшении содержания циркония от 28 до 12 %. Был получен также поверхностный сплав с 35 % Zr, при формировании которого порошковая смесь при наплавке состояла только из порошка циркония и флюса.

Установлено, что во всех наплавленных слоях наблюдается дендритная ликвация, которая достигает 7 % при однократной наплавке и 16 % при двукратной. С увеличением содержания тантала и снижением концентрации циркония степень химической неоднородности в сплаве растет. Показано, что, несмотря на наличие флюса в исходной порошковой насыпке, поверхностные слои все же насыщаются газами атмосферы и в частности кислородом. Исследование наплавленного материала на различных масштабных уровнях свидетельствует о том, что структура слоев представлена преимущественно закаленной α' -фазой титана.

Получение слоя за два прохода электронного луча позволяет увеличить суммарную концентрацию тантала и циркония до 48 и 20 % соответственно. Строение полученного сплава представлено высокотемпературной β -фазой. Важным фактом является отсутствие различного рода дефектов в наплавленных слоях в зоне сплавления с титаном и между слоями при многократной наплавке, что указывает на высокое качество полученных материалов и правильный подход в определении оптимальных режимов и составов исходных порошковых насыпок.

В четвертом разделе приведены результаты различных видов механических испытаний. Показано, что электронно-лучевая наплавка порошковых смесей в воздушной атмосфере способствует формированию более твердого и прочного, чем основной металл, слоя. Упрочнение слоя главным образом связано с искажением кристаллической решетки за счет наличие циркония, а также присутствием некоторого количества газов растворенных в объеме наплавленного материала. Это было доказано проведением дополнительных экспериментов по созданию слоев с различным содержанием тантала и циркония, концентрации, которых принимали значения 5, 10, 15 и 20 %, а также реализацией метода наплавки в защитной атмосфере аргона. Упрочнение слоев положительно сказывается на износостойкости поверхности материала, которая возрастает более чем в 2 раза. При этом электронно-лучевая наплавка не способствует значительному снижению

ударной вязкости полученной биметаллической композиции в целом и она остается на достаточно высоком уровне в сравнении с большинством конструктивных титановых сплавов.

Пятый раздел диссертации посвящен оценке коррозионной стойкости наплавленных слоев в кипящих растворах сильных кислот. Согласно проведенным исследованиям поверхностные сплавы, полученные за один проход электронного луча, обладают низкой коррозионной стойкостью в кипящей концентрированной азотной кислоте. Скорость коррозии почти всех наплавленных слоев сопоставима со скоростью коррозии технически чистого титана. В тексте диссертации автор указывает на этот факт, объясняя низкую стойкость материала присутствием циркония и рекомендует использовать поверхностные слои системы Ti-Ta и Ti-Ta-Nb для работы в подобных условиях. Тем не менее, на системе сплавов Ti-Ta-Zr можно достичь высокой коррозионной стойкости в азотной кислоте за счет наплавки второго слоя. Стойкость материала резко возрастает и увеличивается более чем в 30 раз.

В разделе также показано, что легирование титана танталом и цирконием является более эффективным в кипящих растворах серной и соляной кислот в широком диапазоне концентраций. Коррозионная стойкость титановой основы в отдельных случаях может увеличиться более чем на 2 порядка величины при нанесении слоев за один проход электронного луча. Приведенные в работе сопоставления сплавов Ti-Ta-Zr с системой Ti-Ta, показали явное преимущество при дополнительном введении циркония. Тем не менее, в большинстве случаев скорость коррозии однократно наплавленных слоев системы Ti-Ta-Zr все же составляет более 1 мм/год и для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости автором предлагается получать сплав за 2 прохода электронного луча. Скорость коррозии двукратно наплавленного слоя в кипящих растворах серной кислоты до концентрации 40 % не поднимается выше значений 0,1 мм/год. Кипящие растворы соляной кислоты до концентрации 20 % будут разрушать поверхность сплава со скоростью менее 0,2 мм/год.

В последнем пункте раздела рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости плоских заготовок, выполненных из конструкционного титанового сплава ВТ14. Показано, что стойкость наплавленных слоев по отношению к стойкости материала основы (относительная коррозионная стойкость) была выше при наплавке на ВТ14, чем у слоев, сформированных на титане ВТ1-0.

В шестом разделе приведены рекомендации по электронно-лучевой наплавке порошков тантала и циркония на поверхность титановых заготовок.

На основании проведенных экспериментов по определению коррозионной стойкости титана и наплавленных слоев в сильных кислотах различной концентрации автором даны рекомендации по методике испытаний. В частности приве-

дены частоты замены растворов в зависимости от среды и временные интервалы контроля массы

Результаты диссертационной работы были использованы ООО «ИЯФ-ППТ» при изготовлении особо коррозионностойкого реактора для химических производств.

Заключение состоит из выводов, отражающих основные результаты диссертационной работы, достигнутые цели и решения поставленных задач. Кроме того в заключении приведены перспективы дальнейшей разработки темы.

К наиболее важным результатам, имеющим **научную новизну**, можно отнести следующие:

Использование циркония в качестве смачивающего компонента позволяет повысить суммарную степень легирования поверхностного слоя при двукратной наплавки до 48 % Ta и 20 % Zr. Высокое содержание легирующих элементов обеспечивает значительное повышение коррозионной стойкости металла в кипящих растворах серной, соляной и азотной кислоты, которая в отдельных случаях становится сопоставимой со стойкостью технически чистого тантала.

Установлено, что в кипящих растворах концентрированной азотной кислоты изменение соотношения тантала к цирконию в исходной порошковой насыпке влияет на характер растворения сформированных слоев. Поверхностные сплавы с высоким содержанием цирконием подвержены значительной коррозии в начальный период растворения. Дальнейшая выдержка приводит к падению скорости коррозии в несколько раз, что связано с пассивацией сплава. Для слоев с содержанием тантала более 31 % подобные процессы не зафиксированы.

Показано, что для слоев с различным соотношением легирующих элементов увеличение содержания тантала и снижение циркония приводит к росту коррозионной стойкости в кипящих растворах серной и соляной кислоты до концентрации 10 %. В более концентрированных растворах антикоррозионные свойства сплавов различного состава становятся сопоставимыми.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

В диссертационной работе впервые была показана возможность наплавки порошков тантала и циркония электронным лучом без использования смачивающего компонента – титана. Получены новые данные о строении поверхностных сплавов, которые могут использоваться при выборе режимов электронно-лучевой наплавки на плоские заготовки из титановых сплавов. Рассчитаны соотношения исходных порошковых насыпок, которые целесообразно использовать при полу-

чений слоев с другими изоморфными титану элементами – молибденом, гафнием, ванадием, вольфрамом.

Был получен большой объем данных по коррозионной стойкости сплавов системы Ti-Ta-Zr в кипящих растворах сильных кислотах. Приведенные значения скорости коррозии могут найти применение в случаях прогнозирования срока службы материала в конкретных условиях эксплуатации, а также восполнить существующие в литературе пробелы. В качестве слоя стойкого в кипящих растворах серной, соляной и азотной кислот предложен поверхностный сплав с 48 % Ta и 20 % Zr. Такой слой обладает высокой стойкостью в перечисленных средах. В отдельных случаях его стойкость превосходит стойкость титановой основы более чем в 20000 раз и становится сопоставимой со стойкостью технически чистого тантала. Следует отметить, что высокая коррозионная стойкость сочетается с большой толщиной достигающей 2,4 мм, что может обеспечить достаточно длительный период эксплуатации материала (более 10 лет).

Эффективность полученных результатов была экспериментально подтверждена при испытании макета реактора в ООО «ИЯФ-ППТ». Было показано, что скорость коррозии стенок реактора была близка к скорости коррозии материалов исследованных в лабораторных условиях. Результаты исследований используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

Достоверность полученных в диссертации результатов гарантируется использованием современных подходов в исследовании материалов, применение высокоточного аналитического и испытательного оборудования.

Замечания по диссертационной работе

1. Цель и задачи исследования сформулированы только во Введении диссертации. При этом логично было бы это сделать после анализа литературных данных в разделе 1.

2. Сам литературный обзор посвящен, прежде всего, коррозионной стойкости сплавов титана, хотя, как следует уже из названия работы, ее содержание значительно шире.

3. В литературном обзоре мало сказано о других, кроме электронно-лучевой наплавки, методах упрочнения и защиты поверхности, использующих так называемые концентрированные потоки энергии (КПЭ). Их воздействие на поверхность материалов приводит к ее оплавлению и последующей самозакалке с формированием мелкодисперсной структуры. При этом каждый из методов характеризуется своими особенностями. Не ясно, какие именно особенности электронно-лучевой наплавки, как одного из методов обработки КПЭ, обусловили выбор ее как метода

повышения коррозионной стойкости (а также других свойств) титановых сплавов?

4. Почему в литературном обзоре отражены результаты исследований по плазменному напылению и не упомянуты работы по электродуговой и плазменной наплавке?

5. Раздел 2 посвящен в частности методам исследования. При этом в последующих разделах автор также неоднократно возвращается к описанию особенностей методов структурных исследований, механических и коррозионных испытаний.

6. Оригинальные результаты, полученные в диссертации, представлены в разделах 3, 4 и 5. Они посвящены особенностям элементного и фазового состава покрытий, определению их механических свойств и коррозионной стойкости соответственно. Первое положение, выносимое на защиту, сформулировано по результатам, изложенным в разделе 3. Вместе с тем, в формулировке положения сказано как о структуре наплавленных слоев, так и об их свойствах. По-видимому, автор хотел подчеркнуть, что его интересовали только те особенности структуры, которые определяют механические и коррозионные свойства покрытий. Однако в дальнейшем, при анализе результатов коррозионных испытаний, автор их почти не использует.

7. В подразделе 3.1 отмечено, что наплавленные слои имеют дендритное строение, при этом распределение химических элементов неоднородно из-за дендритной ликвации. Вместе с тем, изображения дендритов, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, очень нечеткие. По ним с трудом можно разделить оси дендритов и междендритные промежутки (рисунок 3.1, а). При этом, характеризуя методику микрорентгеноспектрального анализа, соискатель подчеркивает, что для обеспечения высокой точности анализу подвергались «большие площади» поверхности шлифов. Что означает выражение «большие площади»? Как они соотносятся с размерами дендритов и междендритных промежутков?

8. Представляя результаты микроскопических исследований, автор не поясняет, какие из результатов получены методом световой микроскопии, а какие методом растровой электронной микроскопии.

9. В формулировке второго положения говорится о повышении механических свойств «защищаемой поверхности», хотя речь идет о свойствах наплавленных слоев, а не подложки.

10. Третье и четвертое положения сформулированы по результатам коррозионных исследований. При этом, объясняя причину повышения коррозионной стойкости после двухслойной наплавки по сравнению со случаем однослойной наплавки, автор мало говорит об изменении структуры покрытий, подчеркивая

лишь изменение их элементного состава. Возникает вопрос, какую роль при этом имеет изменение зеренной структуры покрытий?

11. Характеризуя механизм повышения коррозионной стойкости сформированных покрытий, автор подчеркивает роль оксидной пленки на поверхности покрытий. Однако, проводя структурные исследования, он ее даже «не заметил».

12. Несмотря на то, что диссертация оформлена аккуратно, в ней встречаются опечатки. Ссылки [117] и [130] даны на один и тот же литературный источник. При этом фамилия первого автора публикации приведена в трех различных вариантах (Бобровский, Борбровский и Боровский).

13. Оценивая диссертацию в целом, можно отметить ее большой объем. Он превышает рекомендуемые ВАК 150 страниц для диссертаций по техническим наукам. Не понятно, почему в этой ситуации автор не отказался от включения в диссертацию раздела 4, посвященного исследованиям механических свойств покрытий?

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение основные выводы диссертации, которая выполнена на высоком научном уровне.

Заключение

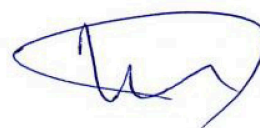
Диссертация Самойленко Виталия Вячеславовича «Структура, механические свойства и коррозионная стойкость поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых танталциркониевых смесей на титановые сплавы» выполнена на актуальную научную тему и имеет как теоретическую, так и практическую ценность.

Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных журналах входящих в перечень ВАК и индексируемых базой данных Scopus. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы. Все выводы, положения и рекомендации, приведенные в работе, являются обоснованными и соответствуют критериям, отраженным во II разделе «Положения о присуждении ученых степеней».

Представленная к защите диссертация отвечает требованиям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены научные и технологические решения повышения коррозионной стойкости титановых заготовок, что в свою очередь имеет важное значение в развитии современного машиностроения.

Считаю, что автор диссертации Самойленко Виталий Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности: 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении).

Доктор технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния,
профессор кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В. М. Финкеля федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет» (СибГИУ)
доцент



Будовских Евгений Александрович

Контактная информация:

654006, г. Новокузнецк Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42

Тел.: +7 (3843) 46-22-77, +7 (906) 983-27-57



e-mail: budovskikh@mail.ru

Подпись официального оппонента Будовских Е.А. заверяю.

Проректор по научной работе и инновациям
ФГБОУ «Сибирский государственный
индустриальный университет»
доктор технических наук, профессор



Темлянцев

Получена в срок 21.11.2018  Темлянцев А.Г.
с отзывом оппонента 30.11.2018  Самойленко