

## 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*

Создание новых материалов, обладающих высоким уровнем коррозионной стойкости в кипящих кислотах, является одной из актуальных задач современного материаловедения, решение которой позволит значительно увеличить срок службы оборудования в химическом производстве и ядерной промышленности. Титановые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред и промышленных растворов. Широкое их использование связано также с уникальным сочетанием прочности и малой плотности. Однако низкая коррозионная стойкость титана в особо агрессивных средах является значительным недостатком и ограничивает их применение в данной области.

Значительного повышения коррозионных характеристик материалов на основе титана можно добиться путем поверхностного легирования. Одним из потенциально возможных металлов, способных обеспечить высокую коррозионную стойкость является тантал. Данный элемент стоек в большинстве промышленных сред и агрессивных растворах, в некоторых случаях его антикоррозионные свойства сопоставимы с металлами платиновой группы. Недостатками тантала, значительно ограничивающими его применение в качестве основного конструкционного материала, являются высокая плотность и большая стоимость. С целью экономии тантала можно заменить его часть на более дешевый и легкий цирконий, обладающий схожими свойствами.

Одним из методов поверхностного легирования титана является наплавление защитных слоев различной толщины. Получение таких слоев, содержащих тантал и цирконий, возможно при использовании высококонцентрированных источников энергии, таких как электронный пучок. В связи с этим в диссертационной работе предлагается использовать метод поверх-

ностного легирования титановых заготовок танталом и цирконием с использованием электронного пучка, выведенного в воздушную атмосферу.

В настоящее время выполнено достаточное количество исследований, посвященных формированию защитных слоев на поверхности титановых сплавов электронно-лучевым методом. Однако вопросы повышения коррозионной стойкости слоев были рассмотрены только на системах Ti-Ta и Ti-Ta-Nb. Поверхностные слои системы Ti-Ta-Zr ранее не исследовались. Следует также отметить, что в литературе мало данных по коррозионной стойкости сплавов системы Ti-Ta-Zr. Таким образом, тема диссертационной работы Самойленко Виталия Вячеславовича является актуальной, а решаемые в работе вопросы и задачи имеют научную и практическую значимость.

### *Анализ содержания диссертации*

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и приложений. Объем работы изложен на 235 страницах, включая 70 рисунков, 24 таблицы и список литературы, состоящий из 184 ссылок.

**Во введении** диссертационной работы описана актуальность темы исследования, существующие проблемы и пути их решения. Дана информация об объектах исследования, приведены методы, позволяющих создавать защитные слои на титановых сплавах. Обоснована перспективность Ti-Ta-Zr покрытий по сравнению с покрытиями Ti-Ta, Ti-Ta-Nb. Сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, основные защищаемые положения, степень достоверности и апробация полученных результатов.

**В первом разделе** «Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов» представлен литературный обзор с анализом опубликованных данных по теме диссертации. В обзоре приведены данные о структуре, свойствах титана и сплавов на его основе. Особое внимание уделяется коррозионной стойкости титана в различных средах и методах ее повышения. Для титана характерна высокая коррозионная стойкость в большинстве агрессивных сред, но недостаточная в особо агрессивных средах (в кипящих растворах сильных кислот). Применение ингибиторов и электрохимической защиты титана позволяет значительно повысить коррозионную устойчивость. Одним из наиболее эффективных методов повышения кислотостойкости титана является легирование танталом, цирконием и ниобием. Недостатками, ограничивающими применение тантала и циркония в титановых сплавах, является сложная технология производства, высокая стоимостью легирующих компонентов и большая плотность тантала. Нанесение защитных слоев и покрытий, со-

державших тантал и цирконий, на поверхность титановых пластин, является наиболее эффективным решением данной проблемы. Описаны преимущества и недостатки различных высокоэнергетических методов создания легированных слоев: лазерная наплавка, плазменное напыление, электронно-лучевая наплавка. Приведено обоснование выбора технологии электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере. Обзор завершается выводами, часть из которых можно рассматривать, как обоснование задач, поставленных при выполнении диссертационной работы.

*Во втором разделе* «Материалы и методы исследования» приведены сведения о химическом составе титана VT1-0 и сплава VT14, выступающих в роли материалов основы, а также порошков тантала и циркония, являющихся основными компонентами для поверхностного легирования. Описана технология электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере. Представлена схема ускорителя и манипулятора для перемещения деталей под пучком. Описаны технологические режимы получения исследуемых образцов. Приведены краткие сведения о методах и приборах, использованных для структурных исследований (оптическая металлография, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ), химического анализа для определения кислорода и азота, испытаний полученных материалов (дюрометрия, испытания адгезионные, на ударный изгиб, абразивный износ, коррозионную стойкость). Для определения показателей коррозии поверхностных сплавов диссертантом был специально собран испытательный стенд, позволяющий одновременно оценивать коррозионную стойкость всех исследуемых образцов в одинаковых условиях. Агрессивными растворами были выбраны кипящие растворы наиболее распространенных кислот, таких как азотная, серная и соляная.

*В третьем разделе* «Строение слоев, полученных электронно-лучевой наплавкой порошков тантала и циркония на поверхность технически чистого титана VT1-0» представлены результаты структурных исследований поверхностно легированных слоев. Электронно-лучевая наплавка Ta-Zr порошковой смеси на поверхность титановых заготовок способствует формированию однородного бездефектного слоя. В поперечном сечении наплавленного слоя наблюдается градиентная структура, которую можно разделить на 3 зоны: наплавленный слой, зона термического влияния и основной металл. Толщина зоны термического влияния образцов составляет 4.1-4.7 мм. Морфология поверхностных слоев характеризуется преимущественно дендритным строением. Дендритные кристаллы растут в направлении от зоны сплавления титана с наплавленным слоем в сторону поверхности. Установлено, что дендритные

ветви являются более обогащенными танталом, в междендритных областях сосредоточено больше титана и циркония.

Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что строение слоев с различным содержанием тантала и циркония представлено преимущественно закаленной  $\alpha'$ -фазой титана. Постепенная замена циркония танталом в поверхностном слое приводит к появлению высокотемпературной  $\beta$ -фазы титана.

Было установлено, что в однослойных покрытиях концентрация тантала увеличивается с 4 до 31 % при одновременном снижении концентрации циркония от 28 до 12 %. Содержание легирующих элементов в двухслойной композиции составило 48 % Ta и 20 % Zr.

Таким образом, проведено исследование структурных особенностей наплавленных слоев, выявлен их фазовый и химический состав, рассмотрены закономерности тонкого строения методами просвечивающей микроскопии

***В четвертом разделе*** «Механические свойства поверхностно легированных танталом и цирконием слоев» оценивались такие механические свойства как предел прочности, ударная вязкость, микротвердость, прочность соединения наплавленного слоя с основным металлом, а также износостойкость наплавленных слоев. Уровень микротвердости не изменяется по сечению слоя при любых соотношениях тантала и циркония, и падает при переходе в титановую основу. Для всех наплавленных слоев значения твердости были в диапазоне от 4,5 до 5 ГПа, для титана – 1,25 ГПа. Следует также отметить, что доверительные интервалы, построенные к каждой точке на графиках, являются достаточно узкими, что указывает на однородность механических свойств по сечению слоя. Упрочнение материала автор связывает с искажением кристаллической решетки за счет присутствия циркония с большим атомным радиусом и насыщением на небольшую глубину переплавленного материала газами атмосферы.

После статических и динамических испытаний поверхность разрушения материала изучалась методами растровой электронной микроскопии с целью выявления механизмов ее разрушения. Разрушение наплавленного слоя во всех случаях сопровождается образованием двух типов изломов: квазихрупкого и межкристаллитного. Изменение соотношения легирующих элементов в сторону больших концентраций тантала приводит к увеличению доли межкристаллитного излома и снижению доли квазихрупкого.

После испытаний на ударный изгиб в зоне сплавления слоя с титаном не наблюдается дефектов, что свидетельствует о высокой адгезии нанесенного слоя и подтверждается результатами адгезионных испытаний. Установлено, что наплавленные тантал-цирконий содержащие слои обладают износо-

стойкостью в 2.1-3.3 раза превышающей износостойкость титановой основы. Относительная износостойкость наплавленных слоев увеличивается с увеличением содержания циркония и снижением концентрации тантала.

**Пятый раздел** «Коррозионная стойкость поверхностно легированных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки тантала и циркония» посвящен исследованию стойкости полученных материалов в кипящих растворах различных кислот. Исследована морфология поверхности после коррозионных испытаний и характер растворения материалов.

Наплавка тантала и циркония способствует повышению коррозионной стойкости титана в кипящих растворах соляной и серной кислот. Наибольший эффект от поверхностного легирования достигается в разбавленных растворах, концентрация которых не превышает 10 %. В таких средах коррозионная стойкость материала может увеличиваться более чем на 2 порядка. При концентрации кислот более 20 % эффективность защиты снижается. Увеличения концентрации тантала и циркония в поверхностном слое до 48 и 20 %, соответственно, приводит к максимальной коррозионной стойкости из всех полученных в работе, которая составила менее 0,1 мм/год в кипящих растворах серной кислоты до концентрации 40 % и менее 0,2 мм/год в кипящих растворах соляной кислоты до концентрации 20 %.

Защитное однослойное покрытие из тантала и циркония не способствует значительному увеличению коррозионной стойкости титановых заготовок в кипящих растворах азотной кислоты. Двукратно наплавленный слой позволяет обеспечить высокую стойкость материала в этой кислоте. Его скорость коррозии составляет 0,006 мм/год, что в 32 раза ниже по отношению к титану.

Практически важным результатом является повышение коррозионной стойкости не только технического титана ВТ1-0, но и конструкционного сплава ВТ14 при использовании разработанного метода электронно-лучевого легирования танталом и цирконием. Коррозионная стойкость слоев, сформированных на этом сплаве ниже, чем у слоев, сформированных на технически чистом титане, что обусловлено присутствием легирующих элементов в конструкционных сплавах. Однако относительная коррозионная стойкость слоев по отношению к стойкости основы оказалась выше.

**В шестом разделе** «Апробация результатов экспериментальных исследований» автором диссертационной работы рассматриваются вопросы применения полученных результатов на практике. Сформулированы рекомендации по вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых смесей тан-

тала и циркония на титановые заготовки. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, могут быть использованы при определении оптимальных режимов и составов наплавочных смесей с другими коррозионностойкими элементами, неограниченно растворимыми в титановой матрице. Испытания по определению скорости растворения титана в различных кислотах позволяют определить необходимые интервалы замены кислоты и контроля потери массы изделия.

Результаты работы переданы в ООО «ИЯФ-ППТ», на их основе была разработана технология изготовления коррозионностойких реакторов. В частности, изготовлен макет такого реактора и проведены его успешные испытания (приложение А).

Приведенные в работе данные также используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (приложение В).

Научные результаты, представленные в работе Самойленко В.В., являются оригинальными. К наиболее значимым результатам работы, имеющим **научную новизну**, относятся результаты получения и исследования электронно-лучевых наплавов с различным содержанием тантала и циркония на титановой подложке. Создание слоев за два прохода электронного луча позволяет повысить концентрацию тантала и циркония до значений 48 и 20 % соответственно. Это обеспечивает высокую коррозионную стойкость в кипящих растворах сильных кислот. В отдельных случаях она становится сопоставимой со стойкостью легирующих компонентов.

Установлено различное поведение защитных слоев в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты при изменении соотношения тантала и циркония в исходной насыпке. Более легированные цирконием слои в процессе растворения проявляют ярко выраженную пассивацию. Состав поверхностного сплава имеет важное значение при использовании его в кипящих растворах серной и соляной кислот до концентрации 10 %. В более концентрированных растворах соотношение тантала и циркония в слое практически не влияет на сопротивление материала действию коррозии.

Электронно-лучевая наплавка тантала и циркония на поверхность титановых заготовок приводит к формированию слоя с высокой твердостью и прочностью. Приведенные характеристики возрастают более чем в 2 раза по сравнению с аналогичными характеристиками материала основы.

**Научная значимость** работы состоит в том, что полученные в ходе выполнения диссертации результаты расширяют знания о процессах структурообразования в поверхностных слоях после высокоэнергетического воз-

действия концентрированным пучком электронов. Получены новые данные по механическим свойствам и коррозионной стойкости титановых сплавов легированных танталом и цирконием в кипящих растворах серной, соляной и азотной кислот.

**Практическая значимость** заключается в разработке технических решений, обеспечивающих формирование оптимальной структуры поверхностных слоев на титановых сплавах, обеспечивающих повышение прочностных свойств, абразивной износостойкости, коррозионной стойкости в кипящих растворах кислот, которые можно использовать на оборудовании в химическом производстве. Электронно-лучевой метод поверхностного легирования позволяет наносить защитные слои не только на технически чистый титан, но и на конструкционные титановые сплавы. Использование результатов диссертации Самойленко В.В. позволило разработать технологию изготовления коррозионностойкого реактора в ООО «ИЯФ-ППТ». Был получен патент на способ изготовления реактора и проведены успешные испытания его макета, что подтверждено актом ООО «ИЯФ-ППТ» (г. Новосибирск).

**Достоверность** и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечивается с одной стороны, использованием при проведении экспериментальных исследований широкого арсенала современных приборов и методов структурного анализа. С другой стороны, полученные результаты структурных исследований обсуждены совместно с результатами механических и коррозионных испытаний. Таким образом, обоснованность выводов, сформулированных на основе всей совокупности полученных результатов, сомнений не вызывает.

#### ***Замечания по диссертационной работе***

У оппонента нет существенных замечаний по содержанию представленных в работе результатов и их трактовке. Диссертационная работа написана грамотным, ясным языком, хорошо структурирована и тщательно отформатирована. Каждый раздел диссертации завершается выводами, отражающими основные результаты.

Имеется ряд замечаний и вопросов по корректности представления результатов экспериментов и по некоторым иллюстрациям:

1. В работе присутствуют стилистические ошибки (стр.56, 70, 73).
2. В подписях к рисункам не указана подробная информация (рис. 4.1, 4.9).
3. В методической части работы не указаны: оборудование и режим перемешивания порошков.

4. В работе зафиксировано снижение содержания азота в покрытии, однако причина этого не обсуждается.
5. На стр. 125 отмечено, что основными элементами внедрения в решетку титана являются кислород, азот и углерод. Содержание азота и кислорода было определено в работе, почему не оценивали содержание углерода?
6. В обсуждении данных по рентгеноструктурному анализу покрытий уширение пиков связывают только с локальной неоднородностью по химическому составу. Влияние напряжений в покрытии никак не обсуждается, почему?
7. В работе отмечено формирование текстуры (стр.98). Из каких рентгенограмм сделан этот вывод? Есть ли подтверждение данных по текстуре на других исследованиях в данной работе (электронно-микроскопических, металлографических)?
8. Результаты по износостойкости покрытий показывают небольшое увеличение в 2-3 раза по сравнению с титаном ВТ1-0. Целесообразно ли наносить такое покрытие из довольно дорогостоящих порошков (Ta, Zr)?

Указанные замечания не снижают общий высокий уровень диссертационной работы и ее практическую ценность.

#### ***Общие выводы по диссертационной работе***

Диссертационное исследование В.В. Самойленко выполнено на актуальную научную тему, имеет большую практическую ценность и является завершенной научно-квалификационной работой. Содержание диссертации ***соответствует*** паспорту специальности 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении). Сформулированные положения и выводы убедительно обоснованы и доказаны с использованием взаимодополняющих методов. Работа написана грамотным языком. Автореферат в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы. В нем полно представлены основные результаты диссертации и вытекающие из них выводы.

Результаты работ были опубликованы в 28 печатных работах, 13 из них входили в журналы ВАК и рецензировались базой Scopus, остальные – в сборниках трудов международных и всероссийских конференций.

Считаю, что представленная работа выполнена на высоком уровне и полностью соответствует требованиям, указанным в п.9 «Положение о присуждении ученых степеней», содержит научно обоснованные решения, направленные на создание коррозионноустойчивых слоев на поверхности титановых сплавов, имеющие значение для современного материаловедения и машиностроительного производства.



На основании изложенного автор работы – Самойленко Виталий Вячеславович *заслуживает* присуждения ученой степени кандидат технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение в машиностроении»


Официальный оппонент,  
научный сотрудник лаборатории  
физики наноструктурных  
функциональных материалов  
Института физики прочности и  
материаловедения СО РАН,  
кандидат технических наук



Коржова Виктория Викторовна


Коржовой В.В. заверяю

Матолыгина Н.Ю.  
директор ИФПМ СО РАН,



Матолыгина Н.Ю.

Контактная информация:  
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4  
Тел.: +7 (3822) 28-68-41  
e-mail: Vicvic5@mail.ru

Получила в своем 27.11.2018  Тюркина Л.С.  
с отзывом ознакомлена 29.11.2018 