

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и
международной деятельности
(И.И.МД), доктор технических
наук, профессор


Александрович Зрюмов

« 13 » ноября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»
на диссертационную работу

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)

На отзыв представлены:

- диссертационная работа объемом 235 страниц, состоящая из введения, шести разделов, заключения, списка литературы из 184 источников и трех приложений;
- автореферат диссертации, изложенный на 20 страницах, включающий список публикаций по теме диссертационной работы, из которых 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 11 статей в журналах, индексируемых базой Scopus и 15 работ в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Актуальность диссертационной работы

Диссертационная работа Самойленко В.В. посвящена решению актуальной научной проблемы, связанной с повышением коррозионной стойкости титановых сплавов в кипящих сильных кислотах методом поверхностного электронно-лучевого легирования заготовок танталом и цирконием.

Долговечность деталей, работающих в условиях агрессивных сред напрямую связана с коррозионной стойкостью материала, который используется в подобных условиях. Применение титановых сплавов в большинстве случаев позволяют обеспечить длительную эксплуатацию изделия, работающего при воздействии коррозионных сред. Однако область устойчивости титана значительно сужается при помещении его в кипящие растворы сильных кислот. В таких средах металл разрушается с большой скоростью, которая, как правило, превосходит значение в 1 мм/год. Повысить коррозионную стойкость металла в кипящих кислотах возможно путем введения таких элементов как тантал и циркония, которые образуют на поверхности сплава плотные и стойкие пленки, препятствующие дальнейшему воздействию. На данный момент получение титановых сплавов, легированных танталом и цирконием, является достаточно сложной задачей. Технология предусматривает многократный электродуговой переплав исходных компонентов в вакууме или инертной атмосфере. Помимо сложности получения сплавов с танталом, вследствие высокой его плотности ($16,6 \text{ г/см}^3$), значительно увеличивается вес изделий, изготовленных из содержащих тантал сплавов, особенно при больших его концентрациях. Существенно возрастает также стоимость таких изделий.

Решение перечисленных проблем возможно путем создания защитных слоев, содержащих тантала и циркония на поверхности титановых заготовок. Особенность данного решения заключается в том, что легирующие элементы локализуются в зоне непосредственного контакта с агрессивной средой. Практически сохраняется малый удельный вес материала изделий, поскольку тантал находится только в поверхностных слоях.

В представленной диссертационной работе создание тантал-цирконий содержащих слоев осуществлялось методом электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере. Процесс наплавки реализовывался с использованием промышленного ускорителя электронов, создающего пучок с высокой проникающей способностью и большой мощностью. Пучок нагревал наносимую порошковую смесь и поверхностный слой защищаемого материала с высокой скоростью, что позволяло производить переплав только на ограниченную толщину, близкую к оптимальной толщине защитного слоя.

Специальное выпускное устройство позволяет выводить пучок электронов в воздушную атмосферу сквозь малое отверстие. Такой способ снимает ограничение на размеры заготовки по сравнению с традиционным методом вакуумной электронно-лучевой обработки.

В настоящее время в литературе наплавка тантала и циркония электронным лучом практически не рассматривается. Немногочисленные работы, проведенные ранее на системах Ti-Ta и Ti-Ta-Nb, не дают полной информации о процессах, проходящих в материалах при наплавке, формирующейся структуре и свойствах сформированных слоев. Таким образом, тема диссертационной работы В.В. Самойленко является актуальной, а приведенные в ней результаты имеют реальную научную и практическую ценность.

Основные результаты диссертационной работы

Диссертационная работа В.В. Самойленко по структуре и содержанию соответствует поставленной цели и решенным задачам. Полученные при выполнении работы результаты обладают научной новизной. Диссертантом подробно исследовано строение слоев, формирующихся в результате высокоскоростного нагрева и последующего охлаждения на воздухе. Установлено дендритное строение всех поверхностных сплавов. С увеличением содержания тантала химическая неоднородность в материале проявляется сильнее. На микроуровне структура всех однократно наплавленных слоев представлена пластинчатым строением α' -фазы титана. Методами рентгенофазового анализа при больших концентрациях тантала было выявлено присутствие α'' - и β -фаз наряду с α' -фазой. Строение двукратно наплавленного слоя представлено высокотемпературной β -фазой.

Показано, что электронно-лучевое оплавление порошковой смеси позволяет сформировать более прочные, чем основной металл, слои. Упрочнение материала автором объясняется действием двух механизмов: искажением кристаллической решетки за счет присутствия циркония и наличием растворенных газов. Каждый механизм упрочнения обоснован и доказан проведением дополнительной серии экспериментов. Установлено, что наплавка слоев способствует снижению уровня ударной вязкости титановой заготовки. Явной корреляции между составом слоев и их количеством при испытании материалов на ударный изгиб не выявлено. Показано, что сформированные слои имеют высокую адгезионную прочность к титановой основе.

Однократная электронно-лучевая наплавка тантала и циркония не позволяет получить слои с высокой коррозионной стойкостью к действию

кипящей концентрированной азотной кислоты. Скорость коррозии для всех поверхностных сплавов сопоставима со скоростью коррозии титана ВТ1-0. Исключение составляет слой, наплавленный за два прохода электронного луча. Его коррозионная стойкость более чем в 30 раз выше стойкости защищаемого материала. Исследована поверхность образцов после коррозионного воздействия. Установлено, что на слоях с высоким содержанием циркония формируется плотная пленка. С увеличением содержания тантала в пленке появляются микротрещины.

Испытания однослойных образцов, проведенные автором работы, в кипящих растворах соляной и серной кислоты позволили установить ряд некоторых закономерностей:

- коррозионная стойкость слоя увеличивается с увеличением содержания тантала и снижением концентрации циркония в разбавленных растворах, концентрация которых не превышает 10 %;

- коррозионная стойкость в более концентрированных растворах не зависит от состава поверхностного сплава;

- с увеличением концентрации соляной кислоты стойкость поверхностных сплавов по отношению к титану ВТ1-0 снижается;

- с увеличением концентрации серной кислоты стойкость наплавленных слоев остается неизменной по отношению к технически чистому титану и всегда более чем в 5 раз выше.

Показано, что поверхность слоев после испытаний в разбавленных растворах соляной или серной кислот подвержена общей коррозии на сплавах с высоким содержанием циркония. Увеличение содержания тантала при одновременном снижении концентрации циркония приводит к снижению интенсивности травления материала. В более концентрированных растворах коррозионное воздействие усиливается. Для сплавов с высоким содержанием тантала наблюдается образование рыхлой пленки.

Практическая значимость результатов работы

Основное применение результатов, полученных в ходе выполнения работы ориентировано на повышение коррозионной стойкости титановых сплавов в кипящих растворах кислот. В работе определены оптимальные режимы электронно-лучевой наплавки тантал-цирконий содержащих порошковых смесей, обеспечивающие формирование бездефектных поверхностных слоев. Подобренные режимы могут быть полезны при создании слоев с близким к исследованному элементному составом. Показана возможность использования циркония в качестве смачивающего компонента, введение которого в исходную насыпку способствует увеличению

концентрации легирующих элементов в целом. Установлено, что при совместной наплавке порошков тантала и циркония максимальное количество последовательно наносимых слоев не должны быть более 2.

Показана высокая эффективность подхода, основанного на повышении концентрации легирующих элементов в поверхностном слое за счет двукратной наплавки. Такой слой обладает высокой коррозионной стойкостью в кипящих растворах сильных кислот, многократно превышающей стойкость титановой основы. В кипящих растворах серной кислоты скорость его коррозии менее 0,1 мм/год, что позволяет использовать материал для эксплуатации в таких условиях с расчетным сроком службы более 10 лет. Электронно-лучевая наплавка тантала и циркония возможна на конструкционные титановые сплавы.

Результаты диссертационной работы используются в ООО «ИЯФ-ППТ» при получении особо коррозионностойких реакторов химических производств, а также в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета в лекционных курсах дисциплин «Высокоэнергетические методы обработки» и «Материаловедение».

Достоверность научных положений, результатов и выводов

В работе с целью исследования структуры и свойств разрабатываемых материалов использовалось современное и высокоточное оборудование, что гарантирует достоверность полученных результатов. Приведенные в работе данные не противоречат результатам других исследователей и во многом дополняют их. Автор диссертации неоднократно выступал на всероссийских и международных конференциях различного уровня. Полученные результаты были опубликованы в рецензируемых научных журналах, как отечественных, так и зарубежных изданий.

Рекомендации по использованию результатов и выводы диссертации

Получение тантал-цирконий содержащих слоев с использованием технологии электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере является эффективным методом защиты титановых сплавов. Технология позволяет создавать слои большой толщины ~ 2 мм на поверхности плоских заготовок. Слои характеризуются однородным строением по сечению наплавленного материала и обладают более высоким уровнем механических и антикоррозионных свойств, чем основной металл. Перечисленные достоинства позволяют рекомендовать поверхностно легированные электронным лучом заготовки для изготовления емкостей, резервуаров и

реакторов в которых технологическим процессом предусмотрен нагрев кислоты до температуры кипения. Подобные условия реализуются на заводах и предприятиях, связанных с переработкой отработанного ядерного топлива, обогащением руд и производством различного рода кислот.

По результатам диссертационной работы В.В. Самойленко можно сформулировать несколько рекомендаций по получению качественных бездефектных слоев на поверхности титановых пластин методов электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере:

1. Для обеспечения высокого уровня прочности и коррозионной стойкости поверхностного слоя количество порошка циркония в исходной насыпке необходимо взять равным по объему порошку тантала.

2. Исходная порошковая смесь должна содержать флюс, объемная доля которого будет в 1,5 раза превышать суммарную долю металлических порошков. Сам флюс представляет смесь фтористых солей кальция и лития, взятых в соотношении 3:1 по весу.

3. С целью увеличения содержания тантала и циркония допускается наплавка второго слоя на уже сформированный слой с использованием аналогичных режимов и составов исходных порошковых насыпок.

Результаты, полученные в диссертации, могут найти широкое применение в научно-образовательных учреждениях и научных организациях, основная цель которых связана с разработкой кислотостойких материалов с высоким уровнем стойкости.

Замечания по диссертационной работе

1. В таблице 2.4 на странице 72 приведены соотношения объемов порошка циркония к танталу. Во всех случаях они больше величины 1,1. Почему в работе не наплавлялись образцы с соотношением меньше этой величины? Автор указывает, что «Его (циркония) количество подбиралось таким образом, чтобы полностью смочить порошок тантала» при этом не опирается на какие-либо экспериментальные данные, подтверждающие это. Ведь если увеличить содержание тантала в насыпке, то это позволит наплавить более легированный танталом слой.

2. Известно, что на данный момент хастеллои различных марок широко используются в качестве материалов, работающих в кислых средах при повышенных температурах. Было бы целесообразно сравнить их стойкость со стойкостью разработанных в работе материалов. Кроме того, можно дополнить данные, представленные в пункте 1.4 на странице 29 и 31, данными коррозионной стойкости хастеллоев с целью получения более общей картины.

3. Основным методом определения коррозионной стойкости в работе был использован весовой метод. Исследования были бы наиболее полными, если бы коррозионную стойкость наплавленных слоев дополнительно оценили электрохимическими методами в тех же средах.

4. В диссертации было уделено большое внимание исследованию коррозионной стойкости слоев наплавленных на титан ВТ1-0. При этом эксперименты по определению коррозионной стойкости слоев, сформированных на сплаве ВТ14 были единичными и приведены только в пункте 5.4. С чем это связано?

5. В разделе 5 при исследовании поверхности разрушения после испытания в различных кислотах можно заметить, что в некоторых случаях образующаяся пленка является дефектной и содержит большое количество трещин, которые, как правило, образуют сетку. Как такая морфология поверхности будет влиять на механические свойства наплавленного слоя и композита в целом?

Заключение

Представленная к защите диссертация Самойленко Виталия Вячеславовича «Структура, механические свойства и коррозионная стойкость поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых тантал-циркониевых смесей на титановые сплавы» имеет как научную, так и практическую ценность. Автореферат и публикации в научных изданиях полностью отражают содержание основных разделов диссертационной работы. Выводы по диссертации являются полными, логичными и обоснованными. Работа написана грамотным научно-техническим языком с качественными графическими иллюстрациями и снимками микроструктуры, сопровождающими текст.

Диссертационная работа В.В. Самойленко полностью соответствует требованиям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней (п. 9). В работе представлены новые научно-технические решения задачи повышения коррозионной стойкости титановых сплавов, основанные на использовании высокоэнергетических пучков электронов, выведенных в воздушную атмосферу. Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении).

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на научном семинаре Инновационно-технологического центра Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (протокол заседания № 3 от «14» ноября 2018 г.)


Директор инновационно-технологического центра
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Алтайский государственный
технический университет им. И.И.
Ползунова», доктор технических
наук, профессор



Ситников Александр Андреевич

Подпись Ситникова Александра Андреевича заверяю:

Взнос средств в
0.6 руб





Адрес организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038, Алтайский край, г. Барнаул, проспект Ленина, 46,

Телефон: +7 (3852) 290-710

Email: altgtu@list.ru

Принято в целом 26.11.2018  *Тюрин А.Р.*
с отзывом ознакомились 28.11.2018  *Ситников* *Ситников*