

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Самойленко Виталий Вячеславович

**СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННАЯ  
СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ  
МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ  
ПОРОШКОВЫХ ТАНТАЛ-ЦИРКОНИЕВЫХ СМЕСЕЙ НА  
ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ**

05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук,  
Голковский М.Г.

Новосибирск – 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ... 16	16
1.1 Титан и сплавы на его основе .....	16
1.2 Классификация титановых сплавов .....	18
1.2.1 Классификация по легирующим элементам .....	18
1.2.2 Классификация титановых сплавов, легированных коррозионностойкими элементами, по структуре в закаленном состоянии ....	19
1.3 Коррозионная стойкость титановых сплавов.....	22
1.4 Сопоставление коррозионной стойкости титана в агрессивных средах с другими металлами и сплавами.....	28
1.5 Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов в агрессивных средах при введении ингибиторов .....	32
1.6 Электрохимические методы защиты титана от коррозии .....	35
1.7 Объемное легирование титана коррозионностойкими элементами .....	37
1.7.1 Катодное легирование .....	37
1.7.2 Элементы, повышающие анодную пассивируемость .....	40
1.7.3 Многокомпонентные титановые сплавы с высоким уровнем коррозионной стойкости .....	44
1.8 Поверхностное легирование, обработка и нанесение коррозионностойких покрытий .....	46
1.8.1 Лазерная наплавка .....	48
1.8.2 Плазменное напыление .....	51
1.8.3 Электронно-лучевая наплавка в вакууме .....	54
1.8.4 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка .....	56
1.9 Выводы .....	59
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	63
2.1 Используемые материалы .....	63
2.2 Оборудование и методика вневакуумной электронно-лучевой наплавки .....	66
2.3 Манипулятор для наплавки.....	67
2.4 Порядок выбора режимов наплавки.....	71

2.4.1	Выбор составов наплавочной смеси .....	71
2.4.2	Выбор параметров режима наплавки .....	72
2.4.3	Поиск режимов многослойной наплавки .....	73
2.5	Исследование полученных материалов .....	75
2.5.1	Методы исследования структуры сформированных материалов.....	75
2.5.2	Анализ содержания кислорода и азота в наплавленных слоях.....	79
2.5.3	Исследование механических свойств поверхностных слоев .....	79
2.6	Испытания на коррозионную стойкость.....	84
<b>3 СТРОЕНИЕ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ</b>		
<b>НАПЛАВКОЙ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ</b>		
<b>ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА VT1-0 .....</b>		
		88
3.1	Химический состав поверхностно легированных танталом и цирконием	
	слоев.....	88
3.2	Рентгенофазовый анализ <i>Ti-Ta-Zr</i> слоев.....	95
3.2.1	Рентгенофазовый анализ однослойных материалов .....	95
3.2.2	Рентгенофазовый анализ двухслойного материала.....	98
3.3	Структурные исследования слоев, сформированных наплавкой <i>Ta-Zr</i>	
	порошковой смеси.....	100
3.3.1	Однослойная наплавка тантала и циркония на титан VT1-0.....	100
3.3.2	Двухслойная наплавка тантала и циркония на титан VT1-0.....	107
3.4	Исследование тонкого строения наплавленных слоев методом	
	электронной просвечивающей микроскопии .....	114
3.5	Выводы .....	119
<b>4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННЫХ</b>		
<b>ТАНТАЛОМ И ЦИРКОНИЕМ СЛОЕВ .....</b>		
		122
4.1	Микротвердость сформированных материалов.....	122
4.2	Испытания материалов на ударный изгиб.....	129
4.3	Испытания поверхностно легированных слоев на статическое растяжение...	137
4.4	Оценка прочности соединения наплавленных слоев с основным металлом...	140
4.5	Износостойкость материалов в условиях трения о нежестко	
	закрепленные частицы абразива.....	143
4.6	Выводы .....	145

5 КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ.....	148
5.1 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящей концентрированной азотной кислоте .....	148
5.2 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящих растворах соляной кислоты.....	159
5.3 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящих растворах серной кислоты.....	174
5.4 Коррозионная стойкость защитных <i>Ti-Ta-Zr</i> слоев, сформированных на основе из конструкционного титанового сплава ВТ14 .....	188
5.5 Выводы .....	190
6 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ..	193
6.1 Рекомендации по оптимизации режимов электронно-лучевой наплавки порошков тантала и циркония на поверхность пластин из титана ВТ1-0 .....	194
6.2 Рекомендации по проведению коррозионных испытаний в кипящих растворах азотной, серной и соляной кислот .....	196
6.3 Использование полученных результатов в учебном процессе .....	198
6.4 Опытный макет реактора.....	201
6.5 Выводы .....	201
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	203
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	208
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ООО «ИЯФ – ПЕРЕДОВЫЕ ПУЧКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ».....	228
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА АППАРАТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СТОЙКОГО К ВОЗДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТ, ИЗ ТИТАНОВЫХ ЛИСТОВ С ВНУТРЕННИМ АНТИКОРРОЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ».....	231
ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ .....	234

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Современное развитие химической и ядерной промышленности выдвигает повышенные требования к материалам, работающим в условиях постоянного воздействия агрессивных сред. Материалы подобного типа должны обладать высокими механическими характеристиками, коррозионной стойкостью и технологичностью. Кроме того, узлы, детали и элементы конструкции должны обеспечивать непрерывную и бесперебойную эксплуатацию оборудования на протяжении всего срока службы. К материалам, удовлетворяющим данному комплексу свойств можно отнести нержавеющие стали и титановые сплавы. Использование нержавеющей сталей оправдано в слабых и разбавленных растворах коррозионных сред или в тех случаях, когда условия эксплуатации не подразумевают значительный нагрев агрессивного раствора. Однако, их применение значительно ограничивается в более концентрированных растворах и при повышенных температурах. Для обеспечения необходимого уровня коррозионной стойкости в подобных условиях рациональным является использование титановых сплавов. Титановые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред и промышленных растворов. Кроме того, благоприятное соотношение таких свойств, как высокая пластичность и удельная прочность является одним из важных критериев при проектировании оборудования с высокой степенью надежности.

Существенным недостатком титановых сплавов является низкая коррозионная стойкость в особо агрессивных средах. Титан и его сплавы подвержены значительному коррозионному разрушению в кипящих растворах сильных кислот, что ограничивает их применение в данных условиях. Поэтому, повышение кислотостойкости титановых сплавов является актуальной научной задачей, имеющей как теоретическое, так и прикладное значение.

Одним из путей решения данной проблемы является легирование титановых сплавов элементами более стойкими к агрессивным средам, такими как тантал и цирконий. Это позволяет значительно снизить скорость коррозии сплава в агрес-

сивных средах за счет формирования более стойких и плотных пленок на поверхности материала в процессе пассивации. Однако, такое решение является не рациональным по причине того, что взаимодействие между раствором и металлом протекает, как правило, по поверхности. При этом остальной объем металла практически не принимает участие в химических реакциях и процессах, происходящих на границе раздела. Ограничивающим фактором также является достаточно сложная технология получения титановых слитков объемно-легированных требуемыми элементами. Метод основан на многократном электродуговом переплаве металлов в вакууме или инертной среде с постоянной кантовкой для обеспечения более равномерного распределения легирующих элементов по сечению слитка.

Другой путь решения проблемы основан на создании покрытий и слоев на поверхности титановых заготовок. Это позволяет защитить поверхность, находящуюся в непосредственном контакте с агрессивной средой, а также использовать высокий комплекс механических характеристик титановой основы. Поскольку тантал и цирконий имеют достаточно высокую температуру плавления, то при нанесении данных компонентов целесообразно использовать высокоэнергетические источники нагрева, такие как лазер, электронный луч и плазменная струя.

Лазерная наплавка является одним из распространенных методов нанесения слоев и покрытий, в которых используются концентрированные источники. Широкое применение технологии обусловлено рядом преимуществ, таких как: высокая плотность мощности, что позволяет наносить широкий спектр материалов; локальность воздействия излучения, что снижает припуски на последующую механическую обработку и исключает термические поводки защищаемого материала; возможность дистанционной обработки, а также высокая адгезия покрытий к основному металлу. Несмотря на это лазерная наплавка имеет существенный недостаток, заключающийся в низком коэффициенте полезного действия. Кроме того, метод не позволяет наносить покрытия большой толщины вследствие того, что лазерный луч является поверхностным источником энергии.

Технология плазменной наплавки обладает более высоким коэффициентом полезного действия по сравнению с лазерным методом нанесения. Однако, плазменная струя, так же, как и лазерный луч, оказывает только поверхностное воздей-

ствие на материалы. Увеличение толщины наносимого материала достигается за счет значительного увеличения числа циклов обработки. Другим недостатком использования плазмотронов является заметная пористость формируемых покрытий.

Одним из высокоэнергетических методов, позволяющих создавать защитные слои большой толщины на заготовках является технология электронно-лучевой наплавки. Кроме того, метод характеризуется высоким коэффициентом полезного действия за счет того, что большая часть кинетической энергии электронов поглощается веществом. Традиционно обработка электронным лучом осуществляется в вакуумных камерах, что полностью исключает процессы насыщения наносимого материала газами атмосферы. Однако наличие вакуумной камеры сказывается на габаритах обрабатываемых изделий, поскольку их размеры ограничены размерами камеры. Кроме того, высокая производительность процесса нивелируется большими временными интервалами создания необходимой степени разрядки до обработки и напуска атмосферы после.

Перечисленных недостатков лишена технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки, предусматривающая выпуск в атмосферу сфокусированного электронного пучка. Принципиальное отличие метода заключается в отсутствии вакуумной камеры. Пучок электронов формируется в вакууме, однако за счет системы дифференциальной откачки выводится непосредственно в воздушную атмосферу. Энергия электронов в пучке устанавливается в диапазоне 1 – 1,5 МэВ, что обеспечивает высокую проникающую способность пучка в порошки и металлические основы. Ускорители подобного типа являются уникальными поскольку производятся только в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН). Мощность ускорителей достигает ста киловатт, что позволяет обрабатывать практически любые материалы с высокой скоростью. Кроме того, для метода характерна большая толщина наносимого слоя (до 2 мм и более). Поверхностно легированные заготовки могут впоследствии подвергаться технологическим операциям, связанным с обработкой давлением и сваркой.

Исследовательские работы, проведенные ранее сотрудниками ИЯФ СО РАН совместно с кафедрой «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского

государственного технического университета, показали, что метод является эффективным при повышении таких эксплуатационных свойств, как износостойкость и коррозионная стойкость сталей и титановых сплавов.

До настоящего времени повышение коррозионной стойкости титановых заготовок достигалось электронно-лучевой наплавкой поверхностных сплавов системы *Ti-Ta* и *Ti-Ta-Nb*. В обоих случаях наносимая порошковая смесь помимо легирующих элементов и флюса содержала смачивающий компонент – титан. В данной работе предлагается полностью заменить порошок титана на цирконий, который обладает близкими свойствами, однако характеризуется более высокой стойкостью к коррозии. Получение *Ti-Ta-Zr* сплавов на поверхности титановых заготовок ранее не рассматривалось. Кроме того, в литературе практически отсутствуют данные количественной оценки коррозионной стойкости сплавов *Ti-Ta-Zr* в кипящих растворах сильных кислот различной концентрации, получение которых должно позволить устранить существующие пробелы, а также установить область наиболее благоприятной эксплуатации. В связи с этим, представленная диссертация имеет важное теоретическое и прикладное значение, а сама работа направлена на решение актуальной научной проблемы.

Диссертационная работа выполнена при поддержке ФЦП «Разработка технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов химических производств, работающих с использованием сильных кислот при повышенных температурах», соглашение с Минобрнауки № 14.604.21.0135 (уникальный идентификатор проекта *RFMEFI60414X0135*), «Разработка и создание линейки промышленного роботизированного оборудования на основе мультипучковой электронно-лучевой технологии для высокопроизводительного аддитивного производства крупноразмерных металлических и полиметаллических деталей, узлов и конструкций для ключевых отраслей РФ», соглашение № 14.610.21.0013 (уникальный идентификатор проекта *RFMEFI61017X0013*), а также проекта РФФИ «Фундаментальные основы создания кислотостойких сплавов системы *Ti-Ta-Zr* с использованием высококонцентрированного пучка электронов, выведенного в воздушную атмосферу» номер 16-33-00900 мол\_а.



## Степень разработанности темы исследования

Титановые сплавы, в последнее время, широко используются в качестве основного конструкционного материала при изготовлении деталей и узлов ответственного назначения. Этот металл привлекает внимание отечественных и зарубежных ученых из различных областей науки. Показателем повышенного интереса к данному направлению является большое число работ, опубликованных по структуре и свойствам титановых сплавов. Тем не менее, работ, направленных на повышение коррозионной стойкости поверхности титановых изделий значительно меньше, большая часть их посвящена проблемам нанесения покрытий и слоев с использованием лазера или плазмы. Эти источники энергии обладают малой проникающей способностью в материалы, в силу чего, практически, являются поверхностными источниками тепла. При этом создание антикоррозионных слоев с применением релятивистского пучка электронов практически не рассматривается. Единичные работы, выполненные в Новосибирском государственном техническом университете совместно с Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН показали высокую эффективность метода вневакуумной электронно-лучевой наплавки коррозионностойких слоев системы  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  на поверхность титановых пластин. По этой причине, целесообразным является проведение дополнительных исследований с использованием других наносимых составов содержащих элементы с высоким сопротивлением к коррозии. Это позволит получить новые данные о структуре, механических и коррозионных свойств титановых сплавов, и в результате расширить область их применения.

## Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в повышении коррозионной стойкости технически чистого титана марки ВТ1-0 и титанового сплава ВТ14 путём поверхностного легирования заготовок танталом и цирконием с использованием электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение влияния режимов электронно-лучевой обработки, а также состава порошковых смесей на макроструктуру формируемых слоев.

2. Исследование особенностей формирования микроструктуры поверхностных слоев, содержащих тантал и цирконий, методами оптической, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

3. Определение механических свойств сплавов системы *Ti-Ta-Zr*, сформированных методом электронно-лучевого легирования, в условиях статического и динамического нагружения.

4. Оценка коррозионной стойкости полученных слоев в кипящих растворах сильных кислот. Определение влияния концентрации тантала и циркония в наплавленном слое на скорость коррозии и ее характер.

### **Научная новизна**

1. Показано, что цирконий может служить смачивающим компонентом при электронно-лучевой наплавке порошка тантала на поверхность титановых заготовок. Это позволяет повысить суммарную степень легирования коррозионностойкими элементами вплоть до 48 % *Ta* и 20 % *Zr* при двукратной наплавке. Высокая степень легирования обеспечивает многократное увеличение коррозионной стойкости поверхностного слоя в кипящих растворах азотной, соляной и серной кислот. В частности, в кипящей серной кислоте стойкость наплавленного слоя сопоставима со стойкостью технически чистого тантала

2. Установлено, что поведение сплавов с различным соотношением тантала и циркония, в кипящем концентрированном растворе азотной кислоты существенно отличается. Слои с высоким содержанием циркония (20...35 %) и относительно низким содержанием тантала (до 17 %) в начальный период интенсивно растворяются под действием агрессивной среды. Дальнейшая выдержка в агрессивной среде приводит к падению скорости коррозии в несколько раз, т.е. наблюдается пассивация поверхностного слоя. В то же время, для слоев с концентрацией тантала 31 % и более скорость коррозии остается низкой с самого начала испытаний и практически не изменяется со временем.

3. В кипящих растворах соляной и серной кислот для сплавов, полученных однократной наплавкой, наблюдаются следующие закономерности. Увеличение содержания тантала в слое приводит к повышению коррозионной стойкости только в разбавленных растворах кислот с концентрацией до 10 %. При концентрации кислот, превышающей 10 %, состав сплава не влияет на коррозионную стойкость. С повышением концентрации соляной кислоты при сохранении степени легирования поверхностного слоя наблюдается снижение как абсолютной, так и относительной коррозионной стойкости всех полученных слоев. В кипящей серной кислоте коррозионная стойкость наплавляемых материалов по отношению к титану практически не зависит от концентрации кислоты.

4. Поверхностное легирование электронным лучом титановых заготовок танталом и цирконием приводит к формированию слоя, обладающего высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Численные значения приведенных характеристик возрастают более чем в 2 раза по сравнению с аналогичными характеристиками для технически чистого титана.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. В процессе выполнения работы были установлены режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки тантал-цирконий содержащих порошковых смесей, обеспечивающие формирование на титановых образцах бездефектных поверхностных слоев большой толщины. Подобранные режимы могут быть использованы при создании защитных антикоррозионных слоев на крупногабаритных листовых заготовках.

2. Цирконий может наплавляться на титан без использования смачивающей компоненты (титана) в исходной порошковой насыпке. Кроме того, цирконий сам может служить смачивающей компонентой для тантала. Исключение титана из наплавочной смеси при наплавке *Ta* совместно с *Zr* позволяет достичь более высокой степени легирования в наплавленных слоях, чем при легировании *Ta* и/или *Nb*, требующем использования титана в качестве смачивающей компоненты. Ука-

занное повышение степени легирования обеспечивает увеличение коррозионной стойкости наносимого слоя.

3. Для промышленного применения в растворах кипящих кислот можно рекомендовать слой, содержащий 48 % *Ta* и 20 % *Zr*, полученный за два прохода электронного луча. Сплав позволяет на несколько порядков снизить скорость коррозии поверхности титана в кипящих растворах 5...40 % серной кислоты (до 0,1 мм/год) и 5...20 % соляной кислоты (до 0,2 мм/год). За год эксплуатации в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты такой материал теряет слой толщиной всего 6 мкм, то есть растворяется в 30 раз менее интенсивно, чем титан.

4. Электронно-лучевой метод поверхностного легирования позволяет наносить защитные антикоррозионные слои не только на технически чистый титан, но и на конструкционные титановые сплавы, такие как ВТ14. В проведенных с участием автора экспериментах была подтверждена их высокая коррозионная стойкость при испытаниях материалов в ИЯФ СО РАН. На основании полученных данных в ООО «ИЯФ-ППТ» была разработана технология изготовления коррозионностойкого реактора. ИЯФ СО РАН при участии автора был получен патент на способ изготовления реактора, проведены успешные испытания его макета.

5. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия», а также при проведении исследований на Уникальной установке ИЯФ СО РАН «Экспериментальный стенд на базе промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 по обработке материалов концентрированным электронным пучком, выпущенным в атмосферу (Стенд ЭЛВ-6)».

### **Методология и методы исследования**

Эксперименты по созданию тантал-цирконий содержащих слоев проводили на Уникальной установке «Экспериментальный стенд на базе промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 по обработке материалов концентрированным электронным пучком, выпущенным в атмосферу (Стенд ЭЛВ-6)» в Федеральном

государственном бюджетном учреждении науки Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии. Ускорители данной серии оборудованы специальным выпускным устройством позволяющим выводить пучок электронов непосредственно в воздушную атмосферу. Полученные материалы анализировались с использованием аналитического и испытательного оборудования, полностью соответствующего уровню современных научно-исследовательских лабораторий в области материаловедения. Изучение структурных особенностей поверхностно легированных заготовок проводилось с использованием оптического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*, растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO50 XVP*, оборудованного энергодисперсионным анализатором *X-ACT (Oxford Instruments)* и просвечивающего электронного микроскопа *FEI Tecnai G2 20 TWIN*. Анализ фазового состава наплавленных слоев проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *ARL X'TRA*. Микротвердость полученных материалов оценивалась на приборе *Wolpert Group 402 MVD*. Прочность наплавленных слоев определялась на универсально испытательном комплексе *Instron 3369*. Испытания на ударный изгиб проводились на маятниковом копре *Metrocom*. Для определения уровня коррозионной стойкости был специально собран испытательный стенд. Контроль потери массы образцов в ходе эксперимента осуществлялся на аналитических весах *AND GR-300*.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка тантал-циркониевых порошковых смесей на поверхность пластин из титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ14 позволяет сформировать бездефектные слои большой толщины со сложным строением, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками.

2. Создание слоев, содержащих тантал и цирконий, на титановых заготовках приводит к повышению уровня твердости, прочности и износостойкости защищаемой поверхности. Упрочнение сформированного сплава обусловлено образованием закаленных фаз и искажением кристаллической решетки, главным образом, за счет введения циркония.

3. Однослойная наплавка порошков тантала и циркония на титановые пластины обеспечивает повышение коррозионной стойкости сформированных слоев в кипящих растворах серной и соляной кислот. Относительное возрастание коррозионной стойкости может составлять от нескольких раз до двух порядков величины. В концентрированной кипящей азотной кислоте наплавка тантала совместно с цирконием не дает положительно эффекта.

4. Для многократного повышения коррозионной стойкости поверхности титановых пластин в кипящих растворах азотной, серной и соляной кислот процесс электронно-лучевой наплавки порошков тантала и циркония необходимо реализовать за два прохода.

### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Диссертационная работа выполнялась с использованием современного испытательного и аналитического оборудования. Анализ структуры разработанных материалов проводился на различных масштабных уровнях с применением взаимодополняющих методов исследования, что гарантирует достоверность полученных результатов. Проведенные исследования позволили получить новые данные о структуре, механических и коррозионных свойствах титановых сплавов, легированных танталом и цирконием.

Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XIV Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, г. Екатеринбург 2013 г.; на 4-ой Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении», г. Новосибирск 2013; на всероссийской (2013) и международной (2014) конференции «Наука. Технология. инновации», г. Новосибирск; на XXII Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», г. Орск 2014г.; на XX Юбилейной международной конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», г. Томск 2014 г.; XXIV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь 2014 г.; на Международной конференции

«Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», г. Томск 2015 г.; на X Международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», г. Екатеринбург 2016 г.; на международной конференции «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», г. Томск 2016 г, на Международной научной конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», г. Ялта 2016 г.; на 12-ой Международной конференция по электронно-лучевым технологиям, г. Варна (Болгария) 2016 г.; на 2-ой Международной конференция по прикладной науке о поверхности, г. Далянь (Китай) 2017 г.

По результатам диссертационной работы было опубликовано 13 статей входящих в перечень изданий, рекомендованных в ВАК РФ (2 статьи) и иностранную базу цитирования – *Scopus* (11 статей). В сборниках трудов международных и всероссийских конференций было представлено 15 работ. Общее число опубликованных материалов в период выполнения диссертации составило 28. Кроме того был получены 1 патент Российской Федерации на изобретение.

**Личный вклад автора** состоял в постановке задач, подготовке материалов и проведении экспериментов по наплавке, подготовке образцов для всех видов исследований и испытаний, анализе строения материалов, определении уровня механических и коррозионных свойств с последующим обобщением и сопоставлением полученных результатов.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа включает в себя введение, шесть разделов, заключение, список литературы и три приложения. Общий объем работы составляет 235 страниц, включая 70 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 184 наименований.

# 1 ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Постоянное развитие химической и ядерной промышленности выдвигает повышенные требования к долговечности и надежности аппаратов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред. Ключевым фактором, обеспечивающим продолжительный срок службы такого оборудования, является высокая коррозионная стойкость материала в условиях технологических сред и промышленных растворов. Кроме того, аппараты химических производств должны обладать повышенным уровнем механических свойств с целью исключения внезапного разрушения элементов конструкции, что может привести к серьезным последствиям. Одним из наиболее распространенных материалов, обладающих данным комплексом свойств, являются титановые сплавы. Титан и его сплавы выгодно сочетают в себе высокую удельную прочность и пластичность, а склонность металла к пассивации приводит к формированию плотной защитной пленки устойчивой в большинстве агрессивных сред.

Недостатками титановых сплавов является низкая коррозионная стойкость в кипящих растворах сильных кислот, которые растворяют пассивную пленку, что ограничивает их применение в подобных условиях. По этой причине повышение стойкости металла к разрушающему действию кипящих кислот является актуальной задачей, которая позволит значительно расширить область применения титановых сплавов.

## 1.1 Титан и сплавы на его основе

Титан – переходный металл четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 22 и атомным весом 47,9. Электронная структура титана ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ) представлена недостроенной  $d$ -оболочкой, что способствует образованию соединений низших валентностей  $Ti^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  [1-3]. Плотность титана при температуре 25 °С составляет 4,51 г/см<sup>3</sup>. Данный металл



плавится при температуре 1668 °С, температура кипения 3260 °С [1; 4]. Модуль упругости зависит от ориентировки кристаллов и находится в пределах 102-145 ГПа [5]. Иодидный титан обладает высокой пластичностью ( $\delta = 50...70\%$ ;  $\psi = 60...90\%$ ) и низким значением предела прочности ( $\sigma_B = 220...260$  МПа) [5].

Электрическое сопротивление титана при комнатной температуре составляет  $(4,2...7,0) \cdot 10^{-3}$  Ом·м, что в 4 раза выше чем у железа и 25 раз выше чем у меди [6; 7]. Титан переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 0,45 К. Титан является парамагнитным металлом. Кроме того, данный металл также характеризуется низкой теплопроводностью 18...22 Вт/(м·К), которая в 3 раза меньше чем у железа, в 16 меньше чем у меди и близка к значению теплопроводности нержавеющей сталей аустенитного класса [1].

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, которая превосходит большинство нержавеющей сталей и сплавов. Высокое сопротивление к коррозии объясняется формированием на поверхности титана и его сплавов плотной защитной пленки оксидов, исключая следующий контакт металла со средой [8; 9]. Высокая коррозионная стойкость титана наблюдается в разбавленных растворах серной, уксусной и молочной кислоты. Титан и его сплавы также устойчивы в хлоридах, сульфатах, гипохлоридах, царской водке, морской воде [10-12]. Азотная кислота любой концентрации не вызывает коррозию титана вплоть до температуры кипения, за исключением дымящейся азотной кислоты. Титан не стоек в концентрированных растворах соляной, серной, плавиковой и ортофосфорной кислоты, как при комнатной температуре, так и при температуре кипения.

Титан является полиморфным металлом, который имеет две аллотропические модификации:  $\alpha$  и  $\beta$ . Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация титана представлена гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой стабильной при комнатной температуре, высокотемпературная  $\beta$ -модификация имеет кристаллическую решетку объемно центрированного куба [13-15]. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы титана равны  $a = 2,95$ ;  $c = 4,683$  Å и  $a = 3,282$  Å соответственно [16-18]. Температура полиморфного  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения составляет 882,5 °С. Переход

$\alpha$ -модификации титана в  $\beta$  сопровождается увеличением объема кристаллической решетки на  $\sim 5,5\%$  [19], а также незначительному уменьшению плотности металла до  $4,32\text{ г/см}^3$  [1; 19].

## 1.2 Классификация титановых сплавов

### 1.2.1 Классификация по легирующим элементам

Все элементы, входящие в состав титановых сплавов, оказывают влияние на полиморфное превращение. Наиболее распространенная классификация легирующих элементов и примесей в титановых сплавах представлена тремя группами [20-22].

Первая группа –  $\alpha$ -стабилизаторы. К  $\alpha$ -стабилизаторам (*Al, Ga, O, C, N*) относятся элементы, повышающие температуру полиморфного превращения и расширяющие область существования  $\alpha$ -модификации титана [21].

Вторую группу составляют элементы, снижающие температуру полиморфного превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и являющиеся  $\beta$ -стабилизаторами. Данную группу разделяют на 3 подгруппы. В первую подгруппу входят элементы, образующие с титаном эвтектид при распаде  $\beta$ -фазы (*Fe, Co, Mn, Ni, Cr*). Вторая подгруппа характеризуется элементами неограниченно растворимыми в  $\beta$ -фазе титана –  $\beta$ -изоморфные стабилизаторы. К ним относится молибден, ванадий, ниобий и тантал. Третья подгруппа состоит из металлов, образующих  $\beta$ -твердые растворы с ограниченной областью существования  $\beta$ -фазы, поскольку при большом содержании легирующего компонента нарушается принцип изоморфности элементов [21]. Металлами третьей подгруппы являются рутений, рений, осмий, родий и они называются квази  $\beta$ -изоморфными элементами. Следует отметить, что легирование титана  $\beta$ -эвтектидными элементами способствует стабилизации высокотемпературной модификации при небольших концентрациях (таблица 1.1). В то время, как для фиксирования  $\beta$ -титана при комнатной температуре  $\beta$ -стабилизаторами второй и третьей подгруппы требуется значительная концентрация легирующих компонентов [17].

Таблица 1.1 – Критическая концентрация  $\beta$ -стабилизаторов, необходимая для полной стабилизации  $\beta$ -фазы при комнатной температуре

Подгруппа $\beta$ -стабилизатора	Легирующий элемент	Критическая стабилизирующая концентрация	
		Массовая, %	Атомная, %
$\beta$ -эвтектоидные	Железо	4,0-5,7	4,5-4,9
	Кобальт	5,7	4,9
	Марганец	5,5	5,0
	Никель	6,9-8,2	5,8-6,8
	Хром	7,8	8,4
$\beta$ -изоморфные	Молибден	11,0	5,8
	Ванадий	17,0	18,4
	Тантал	50,0	21,0
	Ниобий	36,0	23,0
Квази $\beta$ -изоморфные	Рений	20,0	6,0

Третья группа состоит из элементов, слабо влияющих на температуру полиморфного превращения. В нее входят олово, германий, торий, а также элементы аналоги титана – цирконий и гафний.

### **1.2.2 Классификация титановых сплавов, легированных коррозионностойкими элементами, по структуре в закаленном состоянии**

Основными превращениями, которые протекают в титановых сплавах, являются полиморфное и мартенситное [21]. При полиморфном превращении реализуется диффузионный механизм с образованием новых зерен при низких скоростях охлаждения. В то время как мартенситное превращение осуществляется при высоких скоростях охлаждения, и протекает по бездиффузионному механизму. Введение в титан  $\beta$ -стабилизаторов приводит к снижению температур начала и

конца мартенситного превращения ( $M_n$  и  $M_k$ ). При первой и второй критической концентрации  $C'_{кр}$  и  $C''_{кр}$  эти температуры достигают комнатной (рисунок 1.1) [9; 14; 21]. Например, значение  $C''_{кр}$  для системы  $Ti-Ta$  составляет 45 % (вес.) [21]. В сплавах, в которых содержание изоморфных и квазиизоморфных  $\beta$ -стабилизаторов ниже первой критической концентрации закалкой из  $\beta$ -области фиксируется  $\alpha'$ - или  $\alpha''$ -фаза. Согласно Б.А. Колачеву и В.А. Ливанову сплавы такого фазового состава относятся к сплавам мартенситного класса.  $\alpha'$ -Фаза образуется в титановых сплавах с небольшой концентрацией  $\beta$ -стабилизаторов и имеет искаженную гексагональную плотноупакованную решетку. Закаленный  $\alpha'$ - $Ti$  характеризуется высокой прочностью и твердостью в сравнении с равновесной  $\alpha$ -фазой. С увеличением количества  $\beta$ -стабилизаторов увеличивается степень пересыщения твердого раствора, что приводит к смещению атомов в кристаллической решетке и изменению типа решетки с гексагональной плотноупакованной на орторомбическую ( $\alpha''$ -фаза). Мартенситная  $\alpha''$ -фаза отличается от  $\alpha'$ -фазы высокой пластичностью, низкой твердостью и прочностью. Как отмечает Колачев, переход от  $\alpha'$ - к  $\alpha''$ -фазе осуществляется не путем появления внутренней матрицы новой фазы с границей раздела, а путем непрерывных изменений, протекающих во всем объеме металла [14; 16; 23]. Кроме того,  $\alpha''$ -фаза формируется только в системах титана с элементами, имеющими атомные радиусы близкие к атомному радиусу титана [2, 16]. К таким элементам относится молибден, ванадий, ниобий, тантал, вольфрам, рений.

Введение  $\beta$ -стабилизаторов в количестве превышающим  $C'_{кр}$ , но ниже  $C''_{кр}$  позволяет частично зафиксировать при комнатной температуре  $\beta$ -фазу титана [24]. Таким образом, мартенситное превращение в данном интервале концентраций не реализуется до конца. Кроме того, при охлаждении ниже температуры  $T_\omega$  происходит выделение  $\omega$ -фазы в матрице  $\beta$ -твердого раствора. В результате структура сплава состоит из  $\alpha''$ ,  $\beta$  и  $\omega$ -фазы. Сплавы, имеющие подобную структуру, относятся к переходному классу.  $\omega$ -Фаза имеет гексагональную кристаллическую решетку и идентифицируется на микроуровне как частицы эллипсоидной или кубической формы связанные с  $\beta$ -фазой [2; 9; 13; 14].

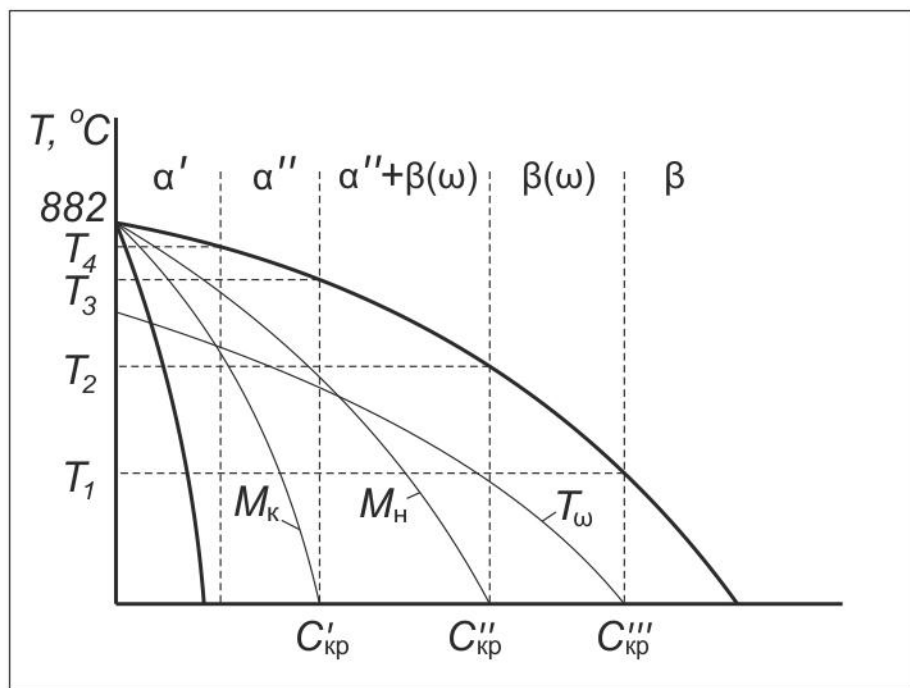


Рисунок 1.1 - Метастабильная диаграмма фазового состава закаленных титановых сплавов с  $\beta$ -изоморфными стабилизаторами

Размеры частиц  $\omega$ -фазы составляют от 2 до 10 нм. Появление  $\omega$ -фазы способствует сильному упрочнению и охрупчиванию сплава.

В титановых сплавах, при концентрации  $\beta$ -стабилизаторов, соответствующей  $C''_{кр}$ , не наблюдается мартенситное превращение. Структура сплава состоит из  $\beta$ -фазы с когерентными выделениями  $\omega$ -фазы. Данный фазовый состав сохраняется до третьей критической концентрации  $C'''_{кр}$ . При содержании  $\beta$ -стабилизаторов выше  $C'''_{кр}$   $\omega$ -фаза уже не образуется, сплав имеет структуру  $\beta$ -твердого раствора.

Для удобства классификации титановых сплавов С. Г. Глазунов и В. Н. Моисеев ввели коэффициент  $\beta$ -стабилизации  $K_\beta$  [9; 21]. Коэффициент  $K_\beta$  показывает насколько состав сплава близок ко второй критической концентрации. Рассчитывается коэффициент  $K_\beta$  как отношение содержания  $\beta$ -стабилизаторов в данном сплаве к его второй критической концентрации в двойном сплаве (формула 1.1). При содержании в сплаве нескольких  $\beta$ -стабилизаторов расчет ведется по каждому из них, а эффект от введения суммируется.

$$K_\beta = C_1/C''_{1кр} + C_2/C''_{2кр} + \dots + C_i/C''_{икр} \quad (1.1)$$

где  $C_1, C_2 \dots C_i$  – содержание различных  $\beta$ -стабилизаторов

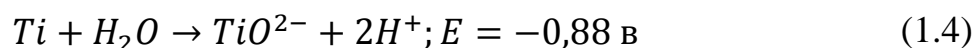
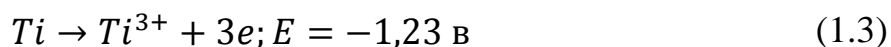
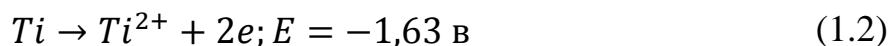
$C''_{1кр}, C''_{2кр} \dots C''_{икр}$  – вторая критическая концентрация различных  $\beta$ -стабилизаторов

Для  $\alpha$ -сплавов коэффициент  $K_\beta$  равен нулю. Коэффициент  $\beta$ -стабилизации не превышает 0,25 для псевдо- $\alpha$ -сплавов [20]. Коэффициент  $K_\beta$  изменяется от 0,3 до 0,9 для  $(\alpha+\beta)$ -сплавов. Сплавы переходного класса имеют  $K_\beta$  от 1 до 1,4. Для псевдо- $\beta$ -сплавов он составляет 1,4-2,4 и больше 2,5 для  $\beta$ -сплавов [25].

### 1.3 Коррозионная стойкость титановых сплавов

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред и промышленных растворов. Однако теоретически данный металл относится к термодинамически активным элементам с низким стандартным элект-

тродным потенциалом (формула 1.2-1.4 [1; 17; 26; 27]). В результате чего он должен активно растворяться даже в воде с выделением водорода [22; 27].



Высокая коррозионная стойкость титана обеспечивается за счет образования на поверхности сплошной оксидной пленки, хорошо сцепленной с основным металлом, что приводит к увеличению потенциала до положительного значения +0,46 [29]. Сформированный оксидный слой является достаточно плотным, толщина которого составляет 50-60 Å [30; 31]. Пассивная пленка характеризуется низкой скоростью диффузии кислорода через нее, что защищает металл от дальнейшего окисления.

Титан и его сплавы обладают высокой стойкостью в атмосферных условиях, морской и пресной воде. Титан слабо взаимодействует с водными растворами хлористых солей железа, меди, ртути, олова, никеля, марганца, натрия, кальция, магния различной концентрации [5; 6]. Кроме того, титановые сплавы являются устойчивыми во влажном хлоре и водных растворах хлоридов, где нержавеющие стали и никелевые сплавы подвержены точечной коррозии [1; 5].

Высокая коррозионная стойкость титановых сплавов наблюдается также в большинстве органических соединений. Титан практически не взаимодействует с подогретыми до 100 °С растворами уксусной кислоты любой концентрации, кипящими растворами лимонной кислоты до концентрации 50 % [5; 29], а также высококонцентрированными растворами уксусного ангидрида (99,5 %). Титан обладает высокой стойкостью в аэрируемых растворах муравьиной кислоты [22] при температуре 100 °С во всем диапазоне концентраций и превосходит по стойкости кислотостойкую сталь 0X23H28M3Д3Т [5]. Напротив, в отсутствие аэрации титан подвержен значительной коррозии в 25 % кипящем растворе этой кислоты. Сильная его коррозия также наблюдается в подогретых растворах щавелевой кислоты [29].

Титан обладает высокой стойкостью в слабых растворах щелочей. Кипящие растворы гидроокиси аммония и натрия до концентрации 20 % практически не взаимодействуют с титаном [17]. Слабая коррозия наблюдается в кипящих растворах гидроокиси калия, концентрация которых не превышает 10 %. Увеличение температуры и концентрации щелочи способствует ускорению коррозионных процессов на титане и значительному снижению его стойкости [26]. Низкая коррозионная стойкость титана наблюдается в щелочных растворах при добавлении перекиси водорода или аммиака [22; 26].

Существенным недостатком титановых сплавов является низкая коррозионная стойкость в растворах сильных кислот при комнатной температуре и температуре кипения. Интенсивная коррозия титана в данных средах объясняется растворением защитной пленки оксидов, в результате чего металл переходит из пассивного состояния в активное, что сопровождается увеличением скорости коррозии. К таким средам относятся серная, соляная и фосфорная кислоты.

Серная кислота не проявляет резко выраженных окислительных или восстановительных свойств. Зависимость скорости коррозии титана в серной кислоте от ее концентрации имеет сложный характер при различных температурах (рисунок 1.2) [5; 7; 22; 29; 32]. Скорость коррозии титана растет с увеличением концентрации кислоты и достигает максимума в 50 % растворе ( $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). С увеличением температуры положение максимума смещается в сторону более низких концентраций. При температуре  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  максимальная скорость растворения наблюдается в 35 % растворе [29]. Высокая скорость коррозии титана в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации 50 % объясняется образованием сульфатов, которые хорошо растворимы в воде. Кроме того, реакция взаимодействия титана с серной кислотой в области данного максимума сопровождается выделением водорода.

Увеличение концентрации серной кислоты до 60 % приводит к снижению скорости коррозии, что связано с образованием сульфоксидных соединений на поверхности титана [29]. Данные соединения обеспечивают высокую стойкость в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации 70 %. Затем происходит резкое увеличение скорости коррозии титана, вследствие растворения сформированной пленки.



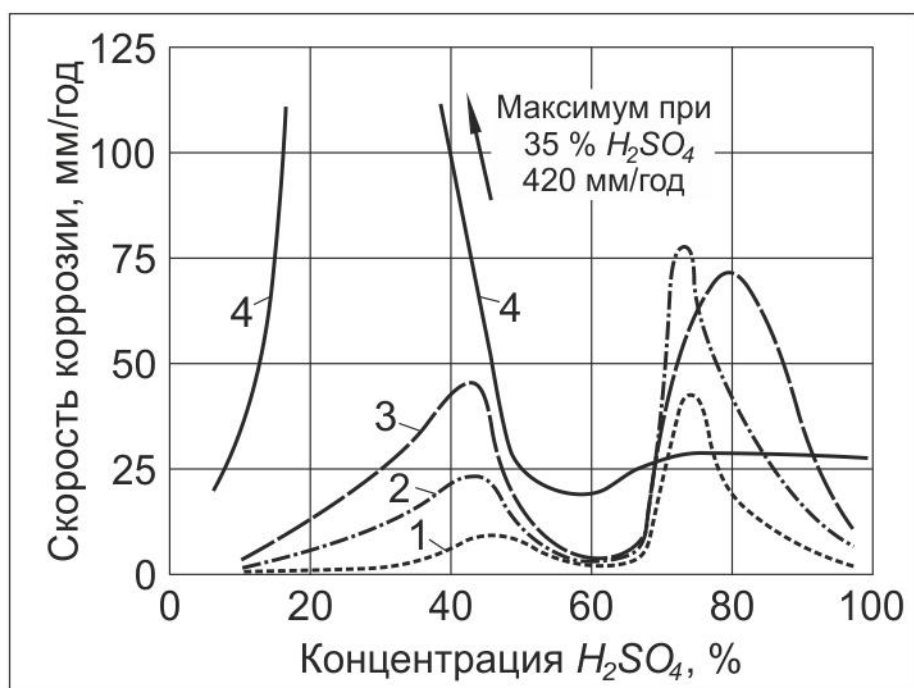


Рисунок 1.2 - Зависимость скорости коррозии титана от концентрации кислоты и температуры серной кислоты: 1 - при 30 °C; 2 - при 40 °C; 3 - при 50 °C; 4 - при 100 °C

При концентрации кислоты 75-80 % на зависимости наблюдается второй максимум. Реакция взаимодействия титана с раствором сопровождается восстановлением серной кислоты до сероводорода и свободной серы.

В высококонцентрированных растворах  $H_2SO_4$ , начиная с 90 %, скорость коррозии титана снова падает. Это связано с изменением окислительно-восстановительных процессов, в результате которых серная кислота по отношению к титану является сильным окислителем, что способствует его пассивации.

Соляная кислота, в отличие от серной, является сильной неокислительной средой [26; 33]. Химическая реакция взаимодействия титана и кислоты протекает с водородной деполяризацией. Титан обладает ограниченной стойкостью в растворах  $HCl$ . Высокая коррозионная стойкость наблюдается только в растворах, концентрация которых не превышает 5 % при температуре 20 °C. С увеличением концентрации и температуры среды скорость коррозии резко увеличивается. При температуре 60 °C титан стоек в 3 % растворе соляной кислоты, а в растворе нагретом до 100 °C высокая стойкость наблюдается только при концентрации 0,5 % [5].

В растворах фосфорной кислоты технически чистый титан стоек при комнатной температуре до концентрации 30 % в условиях аэрации [7; 28; 29; 32]. Подогретые и кипящие растворы вызывают значительную коррозию титана в широком диапазоне концентраций. Титан стоек только в 10 % растворе  $H_3PO_4$  при температуре 60 °C и в 2 % растворе при температуре кипения.

Наибольшей коррозионной стойкостью среди сильных кислот титан обладает в растворах азотной кислоты. Данная среда является сильным окислителем, что способствует быстрой пассивации металла. Титан стоек при всех концентрациях азотной кислоты вплоть до концентрированных растворов (65 %) [5; 17]. Кипящие растворы азотной кислоты также не вызывают значительной коррозии титана. Сильная коррозия наблюдается в нагретых до 200 °C растворах  $HNO_3$  концентрации 20-70 % (рисунок 1.3) [25; 33]. Агрессивной средой по отношению к титану является также азотнокислый конденсат [22].

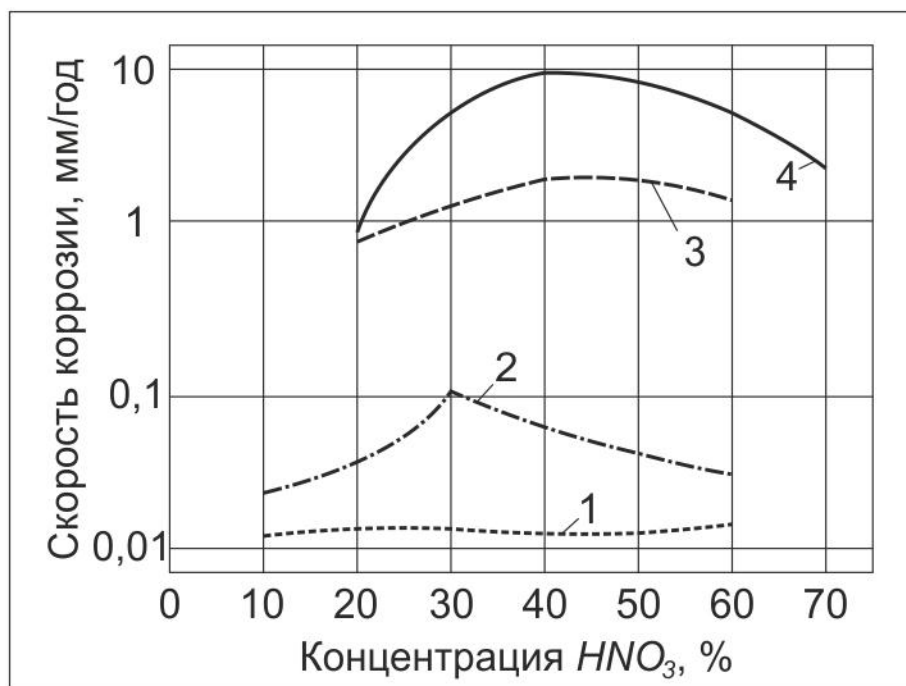


Рисунок 1.3 - Зависимость скорости коррозии титана от концентрации кислоты и температуры азотной кислоты: 1 - при 35 °C; 2 - при 100 °C; 3 - при 190 °C; 4 - при 250 °C

Кроме того, титан не стоек в высококонцентрированных растворах, насыщенных окислами азота (красная дымящаяся кислота). Скорость коррозии титана увеличивается с увеличением содержания  $NO_2$  или снижением количества воды в кислоте [5; 17]. В растворах красной дымящейся кислоты титан подвержен межкристаллитной коррозии. В ходе реакции также образуются частицы, имеющие сильно развитую активную поверхность, которые обладают пиррофорными свойствами [26].

#### **1.4 Сопоставление коррозионной стойкости титана в агрессивных средах с другими металлами и сплавами**

Одним из основных материалов, применяемых в химической промышленности, являются нержавеющие стали. Однако большинство сталей данного класса не эксплуатируются в условиях сильных подогретых и кипящих кислот. Тем не менее, существуют специальные сорта сталей, обладающие более высоким сопротивлением к коррозии в подобных условиях. Другими материалами, представляющими большой интерес для работы в подогретых и кипящих кислотах является тугоплавкие металлы. Данная группа материалов характеризуется высокой кислотостойкостью за счет образования плотных оксидов на поверхности металла предохраняющих от агрессивного воздействия среды [35]. В связи с этим, целесообразным является их совместное сравнение по уровню коррозионной стойкости с титаном в растворах кислот.

На рисунке 1.4-1.5 представлены данные по коррозионной стойкости для нержавеющих сталей, титана, ниобия, циркония и тантала в серной кислоте. Кривые изокоррозии на рисунке 1.4, получены совмещением графиков, приведенных в [36-38]. При этом для всех нержавеющих сталей линия изокоррозии соответствует значению 0,13 мм/год. В остальных случаях линия изокоррозии отсекает область со скоростью коррозии 0,1 мм/год. Поскольку значения скорости коррозии достаточно близки (0,1 и 0,13 мм/год), можно достаточно корректно сравнить их между собой.

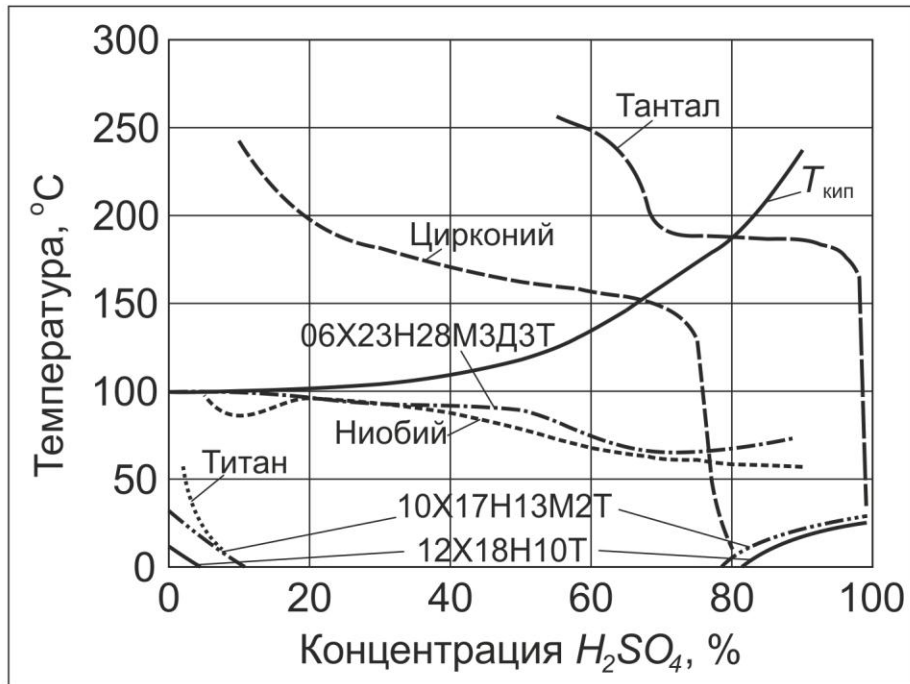


Рисунок 1.4 - Кривые изокоррозии в серной кислоте различных технически чистых металлов и нержавеющей сталей

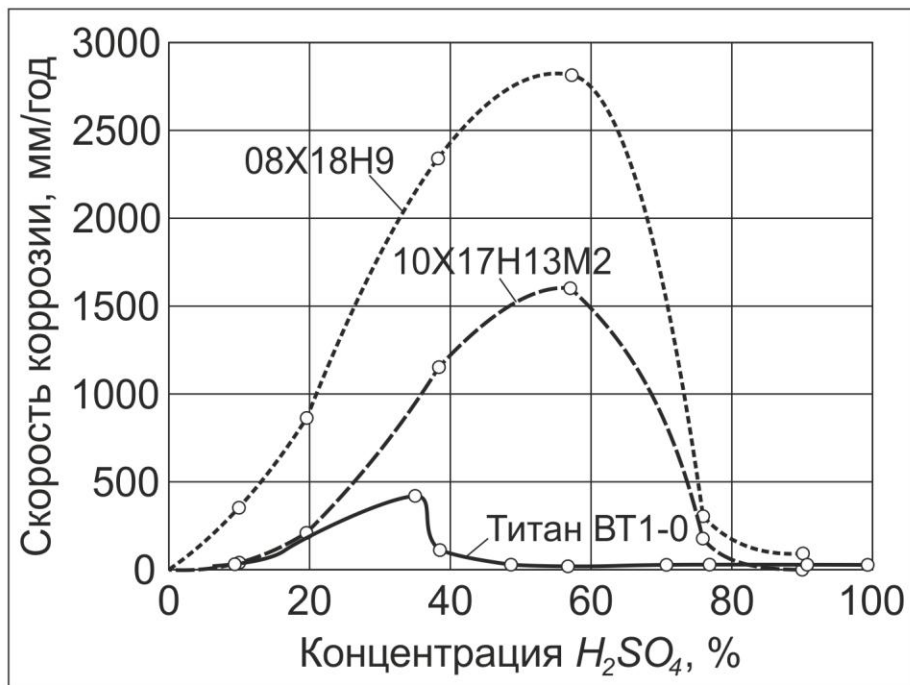


Рисунок 1.5 - Скорость коррозии титана ВТ1-0, стали 12X18H9 и 10X17H13M2 в горячих (93 °C) растворах серной кислоты различной концентрации (для титана 100 °C)

Из рисунка 1.4 видно, что наибольшей коррозионной стойкостью в кипящих растворах серной кислоты в широком диапазоне концентраций и температур обладают технически чистый тантал и цирконий. Металлы не разрушаются под действием агрессивной среды даже при нагреве раствора выше температуры кипения. Первые признаки сильной коррозии появляются только при концентрации  $H_2SO_4$  70 % для циркония и 80 % для тантала. Более низкой стойкостью характеризуется ниобий и кислотостойкая сталь марки 06X23H28M3Д3Т. Область устойчивости данных материалов в серноокислых растворах ниже температуры кипения среды.

Титан и нержавеющие стали 12X18H10Т и 10X17H13M2Т имеют самую низкую стойкость из всех приведенных на рисунке 1.4 материалов. Об этом свидетельствуют небольшие области, отсекаемые линиями изокоррозии. Следует отметить, что, несмотря на низкую коррозионную стойкость титана в растворах  $H_2SO_4$ , он более стоек, чем стали 12X18H10Т и 10X17H13M2Т. Это также подтверждается данными скорости коррозии сталей близких составов и титана, испытанных при температуре 93 °С (рисунок 1.5) (данные сведены из источников [29] и [39]; титан испытывался при 100 °С). Видно, что хуже всего сопротивляется коррозии хромоникелевая сталь 08X18H9. Слабее нее растворяется сталь 10X17H13M2. Более стойким, среди приведенных материалов, является технически чистый титан.

В кипящих растворах соляной кислоты высокую стойкость имеют также тантал и цирконий (рисунок 1.6). Металлы не подвержены коррозии во всем диапазоне концентраций  $HCl$  выше температуры кипения раствора. Менее стойким к агрессивному действию кислоты является ниобий. До концентрации ~ 13 %  $HCl$  ниобий практически не взаимодействует со средой выше температуры кипения. В более концентрированных растворах стойкость ниобия падает. Титан и все марки нержавеющих сталей характеризуются небольшой областью устойчивости.

Кипящие растворы азотной кислоты по отношению к нержавеющим сталям и тугоплавким металлам не оказывают значительного воздействия почти во всем диапазоне концентраций при температуре кипения. По коррозионной стойкости титан уступает нержавеющей стали до концентрации 60 %  $HNO_3$ , однако превосходит по стойкости в более концентрированных растворах (рисунок 1.7).

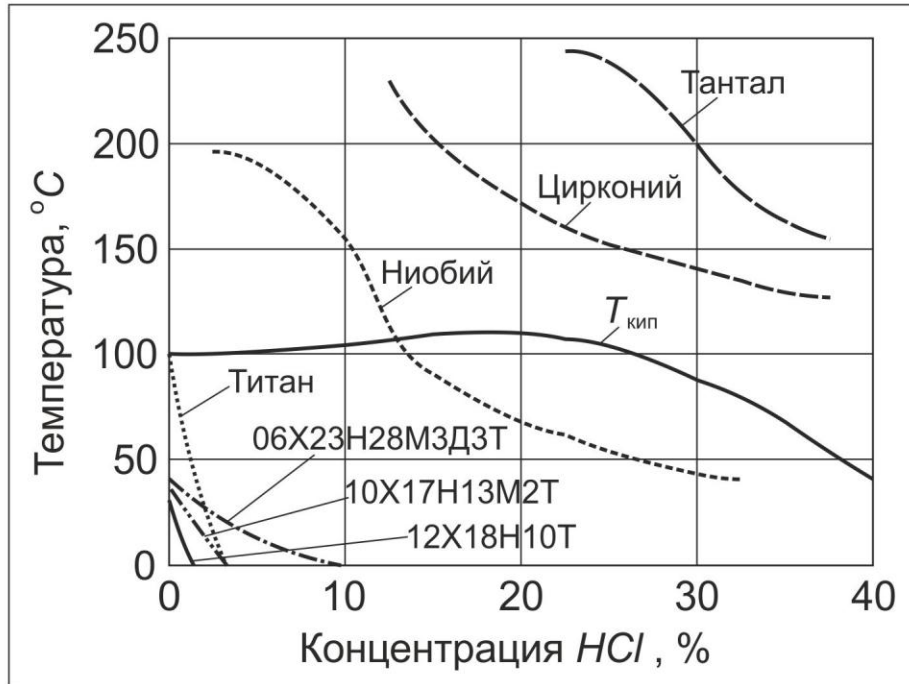


Рисунок 1.6 - Кривые изокоррозии в соляной кислоте различных технически чистых металлов и нержавеющей стали

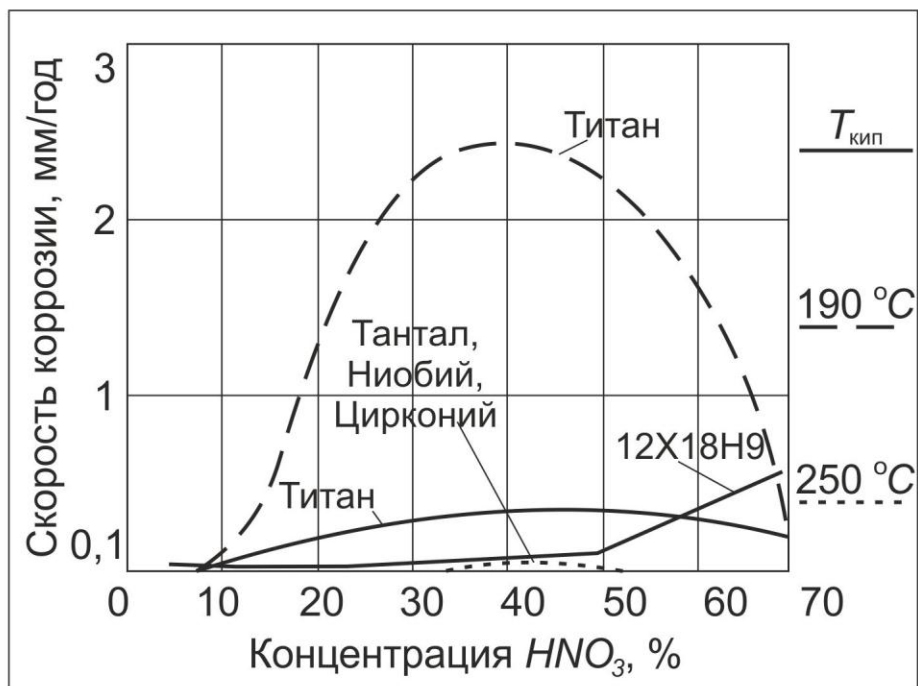


Рисунок 1.7 - Зависимость скорости коррозии тугоплавких металлов и нержавеющей стали 12X18H9 от концентрации кислоты и температуры ее нагрева. Титан представлен при температуре кипения (сплошная линия) и 190 °C (пунктирная линия)

Значительное растворение у титана начинается при температуре кислоты 190 °С [39]. Тантал, ниобий и цирконий практически не подвержены коррозии в данной среде даже при температуре 250 °С. В связи с этим большая часть кривых скорости коррозии при более низких температурах совпадают с осью абсцисс. Стали марки 10X17H13M2 и 06X23H28M3ДЗТ (не представлены на рисунке) имеют меньшую область коррозионной стойкости в кипящих растворах азотной кислоты по сравнению с распространенными марками нержавеющей сталей аустенитного класса [36].

Из металлов и сплавов, приведенных для сравнения коррозионной стойкости с титаном, только тантал и цирконий обладают высокой устойчивостью, как в кипящих растворах серной и соляной кислот, так и в растворах азотной кислоты. Кроме того, для тантала и циркония характерна практически неограниченная растворимость в фазах титана, что позволяет использовать данные элементы в качестве основных кандидатов для легирования при создании кислотостойких сплавов на основе титана, работающих в кипящих кислотах. По этой причине в дальнейшем описании будет сделан основной упор именно на эти металлы. Однако титан от коррозии можно защитить не только легированием, но другими способами. В связи с этим, в первую очередь будут рассмотрены основные методы повышения коррозионной стойкости титана отличные от легирования.

### **1.5 Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов в агрессивных средах при введении ингибиторов**

Коррозионная стойкость титана в растворах сильных кислот в основном определяется стойкостью пассивной пленки к воздействию агрессивной среды. Растворение защитной пленки способствует ускорению коррозионных процессов и снижению коррозионной стойкости. Одним из методов увеличения коррозионной стойкости является добавление ингибиторов в агрессивную среду. Ингибиторы способствуют повышению электродного потенциала, а также пассивации титана.



В растворах серной кислоты ингибирующее действие оказывает свободный хлор. Добавка хлора снижает скорость коррозии в  $H_2SO_4$  концентрации 10-95 % при комнатной температуре [26]. В подогретых до 60 °C растворах область устойчивости титана в присутствии свободного хлора снижается до концентрации 40 %, а при температуре 90 °C – до 20 % [5]. Ингибирующее действие в растворе  $H_2SO_4$  также оказывают ионы платины ( $Pt^{4+}$ ), палладия ( $Pd^{4+}$ ) и золота ( $Au^{3+}$ ). Эффект от введения наблюдается уже при концентрации  $10^{-7} - 10^{-5}$  моль/л [35]. Небольшие присадки ионов меди ( $Cu^{2+}$ ) или железа ( $Fe^{3+}$ ) в количестве 0,002 и 0,005 моль/л соответственно способствует пассивации титана в кипящей 10 %-ной серной кислоте [34; 40]. При этом скорость коррозии снижается до 0,1 мм/год. Сильное ингибирующее действие также оказывает добавление ионов молибдена ( $Mo^{6+}$ ), хрома ( $Cr^{6+}$ ) и ванадия ( $V^{5+}$ ) с высшей степенью окисления (таблица 1.2) [4; 41]. В более концентрированных кипящих растворах  $H_2SO_4$  замедление коррозии достигается при использовании сильных окислителей. Так в 20 % растворе ингибитором коррозии может служить азотная кислота [40], а в 30 % растворе – хромовая кислота и сульфат церия [28; 40].

Таблица 1.2 – Влияние концентрации ионов металлов на скорость коррозии титана в кипящем растворе 10 %  $H_2SO_4$

Ион ингибитора	Скорость коррозии титана в 10 % $H_2SO_4$ в присутствии ионов ингибиторов концентрации 0,1 и 0,5 %, мм/год	
	0,1 %	0,5 %
$Mo^{6+}$	0,001	0
$Cr^{6+}$	0,001	0,001
$V^{5+}$	0,005	0,005

Коррозионную стойкость титана можно увеличить добавками ионов  $Ti^{4+}$ . При концентрации ионов 0,1 моль/л титан практически не подвержен коррозии в 40 %-ной серной кислоте при температуре 100 °C [22]. В высококонцентрирован-

ных растворах  $H_2SO_4$  ингибитором коррозии выступает сернистый газ и сероводород, которые восстанавливаются в процессе реакции [22; 26; 28].

Ингибиторами коррозии титана в растворах соляной кислоты может служить большинство веществ, применяемых для замедления коррозии в серной кислоте. Насыщение соляной кислоты хлором способствует снижению скорости коррозии титана в растворах любой концентрации при комнатной температуре. При температуре 60 °C диапазон стойкости титана в присутствии свободного хлора снижается до концентрации 20 %, а при 90 °C – до 10 % [5; 26]. Коррозионную стойкость титана в  $HCl$  можно увеличить добавками сильных окислителей, таких как азотная и хромовая кислота [29]. Так введение 0,05...5 % азотной кислоты в 33 %  $HCl$  оказывает пассивирующее действие при комнатной температуре. Скорость коррозии титана в данной смеси кислот составляет 0,008...0,01 г/(м<sup>2</sup>·ч) или 0,016...0,02 мм/год [22]. При температуре 90 °C сопоставимый уровень коррозионной стойкости наблюдается только при увеличении концентрации азотной кислоты до 0,5 %. Интенсивность коррозии технически чистого титана в растворах  $HCl$  можно уменьшить присадками ионов железа ( $Fe^{3+}$ ) [42]. Добавка 0,01 % такого ингибитора в 30 % раствор снижают активность кислоты до уровня 5 % раствора [29]. Небольшие добавки нитрита натрия способствуют пассивации титана в соляной кислоте. Так для защиты металла от коррозии в 20 % растворе  $HCl$  достаточно ввести 0,01 %  $NaNO_3$  [22; 28]. В подогретых до 60 °C растворах аналогичный эффект достигается при увеличении концентрации ингибитора до 0,1 %.

Несмотря на высокую коррозионную стойкость титана в растворах азотной кислоты ее можно ещё увеличить небольшими присадками каолина и силиконового масла [26]. Ингибирующее действие также оказывают добавки окисляющих ионов (таблица 1.3), наибольший эффект от введения которых достигается при использовании  $VO_2^+$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  [28; 29; 43]. Следует отметить, что коррозия титана в необновляемых растворах  $HNO_3$  со временем замедляется. Это объясняется накоплением ионов  $Ti^{4+}$  способствующих торможению окислительно-восстановительных процессов [28; 43].

Таблица 1.3 – Влияние окисляющих ионов на коррозионную стойкость технически чистого титана в кипящем 6 н (32 %) растворе азотной кислоты

Скорость коррозии при добавке 0,1 % ионов, мм/год						
Без добавки	$Fe^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$	$VO_2^+$	$Cr_2O_7^{2-}$
0,43	0,44	0,45	0,38	0,14	0,01	0,01

### 1.6 Электрохимические методы защиты титана от коррозии

Коррозионную стойкость титана и его сплава можно также увеличить посредством создания электрохимической защиты в тех случаях, когда введение ингибиторов в раствор является невозможным. Поскольку титан относится к легко пассивируемым металлам, то для обеспечения его стойкости к действию неокислительных кислот рациональным является использование анодной защиты [44].

Применение анодной поляризации титана в 40 % растворе серной кислоты при температуре 60 °С способствует снижению скорости коррозии на три порядка (менее 0,025 мм/год). Данный эффект достигается при потенциале от + 2 до + 5 В [45]. Анодная защита технически чистого титана также позволяет предотвратить коррозию металла в растворах 40 и 78 %  $H_2SO_4$ . Для обеспечения такого уровня стойкости титан предварительно опускается в агрессивный раствор под анодным током до момента наступления пассивации, с последующей выдержкой при потенциале от + 0,5 до + 1 В [40; 44]. В книге [44] сообщается что анодная пассивация в серной кислоте при температуре 60 °С позволяет значительно увеличить область устойчивости титана в растворах до концентрации 65 %. При этом скорость коррозии металла ниже 0,13 мм/год. Аналогичный уровень коррозионной стойкости наблюдается при температуре 90 °С в сернокислых растворах концентрация которых ниже 60 %. В работе [45] приводятся значения защитных потенциалов необходимых для формирования пассивной пленки оксидов на титане в растворах  $H_2SO_4$  (таблица 1.4). Коррозионная стойкость титана при этом возрастает в  $10^2 - 10^4$  раз по сравнению с титаном без анодной защиты.

Таблица 1.4 – Потери титана при анодной защите внешним током в растворах серной кислоты

Концентрация $H_2SO_4$ , %	$t$ , °C	Защитный потенциал, В	Потери металла, мм/год	Коэффициент замедления коррозии
40	60	+ 2,1	0,005	11000
40	90	+ 1,4	0,07	896
40	114	+ 2,6	1,8	189
60	60	+ 1,7	0,085	662
60	90	+ 3,0	0,1	163
80	60	+ 1,0	1,03	140
98	60	+ 1,0	1,33	-

Анодная поляризация титана возможна также в растворах соляной кислоты. Так, для того чтобы снизить скорость коррозии титана до 0,1 мм/год в 15 и 20 %  $HCl$  достаточно приложить напряжение от + 0,5 до + 1 В [44]. В подогретых до 60 °C концентрированных растворах соляной кислоты сопоставимый уровень коррозионной стойкости достигается за счет увеличения защитного потенциала до + 1,7 В [45]. В растворах, нагретых до более высоких температур интенсивность коррозии можно снизить одновременным применением анодной защиты и барботажем хлора [44]. Скорость коррозии анодно-защищенного титана в 20 % растворе, нагретом до 80 °C в присутствии свободного хлора, снижается более чем в 1500 раз. Анодная защита титана в 30 % растворе  $HCl$  непрерывно продуваемом хлором способствует снижению скорости коррозии в 800 раз. Следует отметить, что отдельное использование барботажа  $Cl_2$  и анодной защиты не обеспечивает высокий уровень коррозионной стойкости титана в данных условиях, особенно в 30 % растворе соляной кислоты.

Тем не менее, несмотря на высокую эффективность анодной защиты данный метод обладает рядом недостатков. Одним из существенных недостатков является невозможность защитить металл от коррозионного воздействия выше уровня жидкости в резервуаре. Кроме того, для осуществления процесса пассива-

ции необходимо обеспечить большую силу тока в начальный момент. Также возникают трудности при создании анодной защиты на таких длинных участках как трубопроводы, которые впоследствии необходимо дополнительно защищать.

Кроме анодной поляризации от внешнего источника напряжения электрохимическая защита титана может быть достигнута при контакте с более электроположительным электродом (катодом). При этом потенциал катода должен быть выше потенциала пассивации титана. В качестве катода обычно используется металлы платиновой группы (*Pt, Pd, Rh, Ir*) и графит. Скорость коррозии титана в такой гальванической паре, как правило, ниже 0,01 мм/год в широком интервале концентраций  $H_2SO_4$  и  $HCl$  [40].

## **1.7 Объемное легирование титана коррозионнотстойкими элементами**

Большинство легирующих элементов, которые входят в состав промышленно выпускаемых титановых сплавов негативно влияют на коррозионную стойкость в агрессивных средах. К таким элементам относятся *Al, Be, Cr, Fe, Co, Cu* и *Ni*. Данные элементы снижают коррозионную стойкость титановых сплавов, которая в большинстве случаев хуже стойкости технически чистого титана в аналогичных условиях [40]. Увеличение коррозионной стойкости титана наблюдается только при легировании его элементами, способствующими сохранению пассивного состояния в агрессивном растворе. Существует два способа повышения пассивируемости титана: катодное легирование и легирование повышающее анодную поляризацию.

### **1.7.1 Катодное легирование**

Сущность катодного легирования заключается в добавлении элементов, облегчающих протекание катодных процессов и смещению потенциала сплавов в пассивную область (*Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os*). Это достигается за счет того, что в процессе взаимодействия титана с агрессивным раствором происходит накопление

благородных компонентов на поверхности металла. В результате чего титан покрывается тонким слоем элементов, с высоким потенциалом, которые способствуют пассивации [26]. Следует отметить, что для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости сплава достаточно введение благородных элементов в количестве нескольких десятых долей процента [33].

Одной из наиболее распространенной легирующей добавок, повышающей стойкость титана, является палладий. Палладий входит в состав кислотостойких титановых сплавов марок *50A.15Pd*, *35A.15Pd*, *50A.05Pd*, *35A.05Pd*, а также отечественного сплава 4200 (*Ti-0.2Pd*). Введение 0,15 % палладия в титан способствует сохранению высокого уровня коррозионной стойкости в растворах серной кислоты до концентрации 45 % при комнатной температуре [46]. Однако при температуре кипения область устойчивости данного сплава снижается до 7 % (скорость коррозии менее 0,127 мм/год).

Микролегирование палладием также оказывает благоприятное влияние на коррозионные свойства титана в растворах соляной кислоты [33, 47, 48]. Добавка 0,1 % *Pd* снижает скорость коррозии титана в 10 % *HCl* с 0,04 до 0,001 г/(м<sup>2</sup>·ч) (с 0,08 до 0,002 мм/год). В более концентрированных растворах значительное увеличение коррозионной стойкости достигается за счет увеличения концентрации благородного элемента. Так добавление 0,2 % *Pd* к титану снижает скорость коррозии сплава до 0,01 г/(м<sup>2</sup>·ч) или 0,02 мм/год в 20 % *HCl*, а скорость коррозии титанового сплава с 0,5 % *Pd* в 30 % *HCl* составляет 0,05 г/(м<sup>2</sup>·ч) (0,1 мм/год). Следует отметить, что при содержании палладия менее 0,1 % возможно падение коррозионной стойкости, которое связано с недостаточной пассивацией *Ti-Pd* сплава [33]. В кипящих растворах соляной кислоты высокий уровень коррозионной стойкости сплава с 0,15-0,2 % *Pd* сохраняется только до концентрации 5 % [46].

Коррозионное поведение сплавов системы *Ti-Pd* в растворах азотной кислоты имеет схожий с технически чистым титаном характер. Микродобавки палладия не оказывают влияния на коррозионную стойкость титана во всем диапазоне концентраций до температуры кипения [33].

Использование платины в качестве легирующего компонента титана позволяет обеспечить сопоставимый со сплавами *Ti-Pd* уровень коррозионной стойкости. Эффект от введения наблюдается при содержании *Pt* в количестве более 0,1 % [40]. Другие металлы платиновой группы также положительно влияют на коррозионную стойкость титана. Добавка *Rh*, *Ru*, *Ir* и *Os* снижает интенсивность растворения титана в 10 – 100 раз в кипящих растворах 10 % *HCl* и 10 % *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (таблица 1.5) [49].

Однако, титановые сплавы, легированные металлами платиновой группы не так эффективны в случаях постоянного движения агрессивной жидкости. Поскольку в таком случае происходит унос благородного компонента в процессе коррозионного взаимодействия. Кроме того, микролегирование металлами платиновой группы не способствует значительному увеличению коррозионной стойкости титановых сплавов в сильных окислительных средах.

Таблица 1.5 – Влияние различных легирующих добавок на скорость коррозии титана в кипящих растворах кислот

Материал	Скорость коррозии, мм/год	
	10 % <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	10 % <i>HCl</i>
Титан	100,25	114,21
<i>Ti</i> + 0,1 % <i>Rh</i>	0,66	2,44
<i>Ti</i> + 0,5 % <i>Rh</i>	1,22	1,4
<i>Ti</i> + 0,1 % <i>Ru</i>	4,75	7,11
<i>Ti</i> + 0,5 % <i>Ru</i>	1,22	2,87
<i>Ti</i> + 0,11 % <i>Ir</i>	9,11	3,05
<i>Ti</i> + 0,6 % <i>Ir</i>	1,14	2,23
<i>Ti</i> + 0,1 % <i>Os</i>	12,18	46,19
<i>Ti</i> + 0,48 % <i>Os</i>	2,08	5,28

### 1.7.2 Элементы, повышающие анодную пассивируемость

Другим способом повышения пассивации титана является добавка элементов, облегчающих протекание процессов анодной поляризации (*Ta, Mo, Zr, Nb, Hf, V*). При этом значительное увеличение коррозионной стойкости достигается в случае введения легирующих элементов в большом количестве (20-30 % и более) [33]. Однако положительное влияние наблюдается и при небольших концентрациях легирующих компонентов.

Одним из наиболее эффективных легирующих элементов с точки зрения повышения коррозионной стойкости титана является тантал. Тантал обладает высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред [50-53], которая в некоторых случаях сопоставима со стойкостью металлов платиновой группы [30; 50; 54-56]. Высокая инертность тантала к химическому взаимодействию обусловлена формированием плотной оксидной пленки  $Ta_2O_5$  на поверхности металла [30; 54]. Кроме того, данный элемент образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\beta$ -фазой титана и обладает самой большой растворимостью в  $\alpha$ -фазе среди  $\beta$ -стабилизаторов [17; 29; 57].

Легирование титана 5 % тантала увеличивает устойчивость сплава к коррозии в подогретых до 90 °C растворах *HCl* концентрации 15 % в присутствии окислителей [30]. Высокая стойкость наблюдается у сплава титана с 20 % тантала в 5 % растворе соляной кислоты вплоть до температуры кипения.

Сплавы *Ti-Ta* обладают исключительно высоким сопротивлением к коррозии в кипящих растворах азотной кислоты различной концентрации. Авторы работ [58; 59] показали, что введение 5 % тантала в технически чистый титан приводит к полной остановке коррозионного разрушения сплава в 11,5 *M* кипящем растворе азотной кислоты. Однако в менее концентрированных растворах кипящей азотной кислоты сплавы близкого состава *Ti* - 5...6 % *Ta* все же подвержены незначительной коррозии [60-63]. Скорость коррозии сплава с 6 % *Ta* в 8 *M* растворе составила 0,051 мм/год [60]. Следует отметить, что с увеличением времени испытания до 432 часов скорость коррозии уменьшается экспоненциально до зна-



чения 0,014 мм/год, что обусловлено постепенным растворением менее стойкого оксида  $TiO_2$ , который замещается более стойким оксидом  $Ta_2O_5$ . Результаты коррозионных испытаний работы [60] хорошо согласуются с данными представленными в [40]. Авторы рекомендуют сплав  $Ti-6Ta$  для работы в условия кипящих растворов азотной кислоты с концентрацией 40-65 %, скорость коррозии которого в подобных условиях ниже 0,1 мм/год.

Более легированные танталом титановые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в кипящих растворах соляной и серной кислот [11; 33; 64]. Снижение скорости коррозии в таких растворах достигается за счет введения тантала в количестве 40 % и более (таблица 1.6). При этом происходит скачкообразное изменение потенциала сплава до положительного значения [65].

В работе [66] исследовалось электрохимическое поведение сплавов  $Ti-20Ta$  и  $Ti-40Ta$  в 20, 40, 60 и 80 % растворах серной кислоты при температуре 25, 50 и 75 °C. Установлено, что поведение сплава с 40 % тантала во всех испытываемых растворах аналогично поведению чистого тантала. В то же время, сплав с 20 %  $Ta$  сопоставим по коррозионным свойствам с титаном. Авторы работы это связывают с составом пассивной пленки. Поверхность более легированного танталом сплава  $Ti-40Ta$  обогащена оксидом  $Ta_2O_5$ , а пленка, формирующаяся на сплаве  $Ti-20Ta$ , состоит преимущественно из  $TiO_2$ .

Таблица 1.6 – Скорость коррозии  $Ti-Ta$  сплавов в кипящих растворах кислот, мм/год [64]

Сплав	Агрессивная среда		
	20 % $HCl$	30 % $H_2SO_4$	60 % $H_2SO_4$
$Ti-40Ta$	0,99	0,13	0,64
$Ti-50Ta$	0,025	0,047	0,467
$Ti-60Ta$	0,15	0,04	нет данных
$Ta$	0,0	0,03	0,13

Существенным недостатком тантала является высокая стоимость, вследствие малой распространенности металла в земной коре [51; 52; 67-69]. Кроме того, тантал обладает большой плотностью  $16,6 \text{ г/см}^3$ , что при высокой степени легирования способствует значительному увеличению веса сплава.

Другой эффективной добавкой к титану является молибден. Легирование молибденом увеличивает коррозионную стойкость сплава в неокислительных кислотах таких, как серная и соляная [70-72]. Добавка 3 % *Mo* к титану способствует снижению скорости растворения сплава в растворе 5 %  $H_2SO_4$  в 23,5 раза при температуре 100 °С, а при содержании 5 % *Mo* коррозионная стойкость сплава увеличивается в 117,5 раз [12]. Благоприятное влияние молибдена на коррозионную стойкость титана также отмечается в работах [73-75]. Авторы статьи [73] исследовали коррозионную стойкость методом спектроскопии электрохимического импеданса сплавов *Ti-xMo* ( $x = 5, 10, 15, 25 \%$ ) в водных растворах серной кислоты концентрации 5...25 %. Было установлено, что с увеличением содержания молибдена увеличивается устойчивость сплава к  $H_2SO_4$  вследствие формирования более стабильной пассивной пленки.

Высокая коррозионная стойкость характерна для сплавов данной системы в растворах соляной кислоты, которая также объясняется формированием более устойчивой оксидного слоя по сравнению с диоксидом титана [76; 77]. При этом значительное увеличение стойкости бинарного сплава наблюдается при введении 20 % *Mo* и больше [33].

Для работы в особо агрессивных средах, таких как, подогретые и кипящие растворы сильных неокислительных кислот был разработан сплав 4201 (*Ti-33Mo*). Сплав 4201 обладает высокой стойкостью в кипящих растворах: *HCl* до концентрации 20 % и  $H_2SO_4$  до концентрации 40 % [33]. Скорость коррозии в перечисленных средах составляет менее 0,2 мм/год.

Однако, несмотря на преимущества сплавов системы *Ti-Mo* в *HCl* и  $H_2SO_4$  существенным недостатком является низкая коррозионная стойкость в кипящих растворах азотной кислоты. Скорость коррозии сплава даже увеличивается с увеличением содержания молибдена [33], поскольку в сильных окислительных сре-

дах молибден подвержен перепассивации и переходит в раствор в виде иона  $Mo^{6+}$ . Это способствует накоплению дефектов в оксидной пленке и ускорению процесса растворения.

Сопоставимым с молибденом уровнем коррозионной стойкости обладает цирконий. Цирконий стоек в растворах серной и соляной кислот в широком диапазоне концентраций и температур [11; 43; 79-82] (пункт 1.4). В отличие от молибдена, для циркония характерно высокое сопротивление к коррозии в растворах азотной кислоты [83-85]. В [83] сообщается о высокой коррозионной стойкости циркония, которая сопоставима с танталом. При этом цирконий значительно дешевле и легче тантала. Еще одним преимуществом  $Zr$  является неограниченная растворимость как в  $\alpha$ - так и в  $\beta$ -модификациях титана [57].

Легирование титана 5 % циркония способствует двукратному увеличению коррозионной стойкости сплава в 15 % растворе  $HCl$  при температуре 60 °C [12]. Скорость коррозии сплава в 40 % растворе  $H_2SO_4$ , нагретом до температуры 40 °C снижается на порядок при введении циркония в количестве 10 % [23]. Положительное влияние циркония на антикоррозионные свойства в растворах соляной и серной кислоте также отмечается в [86-88].

Часть источников указывает на высокую коррозионную стойкость титановых сплавов при содержании циркония более 50 % [33; 89; 90]. Так, сплав титана с 50 % циркония обладает высокой стойкостью в растворах серной кислоты до концентрации 40 % и температуры 40 °C. Скорость коррозии сплава при этом менее 0,1 г/(м<sup>2</sup>·ч) (0,16 мм/год) [89]. Легирование титана 50 %  $Zr$  способствует увеличению коррозионной стойкости сплава на два порядка в кипящем растворе 10 %  $HCl$  [90], и на три порядка в аналогичном растворе, нагретом до 75 °C. Подобный эффект наблюдается в 10 %  $H_2SO_4$  как при температуре 75 °C, так и при температуре кипения. Кроме того, цирконий может выступать как легирующая добавка к многокомпонентным титановым сплавам, увеличивающая стойкость в растворах, содержащих хлор-ионы, а также может повысить технологичность сплава [33].

Положительное влияние на коррозионную стойкость титановых сплавов в сильных кислотах оказывает ниобий. Ниобий обладает схожими с танталом свой-

ствами, однако уступает по коррозионной стойкости [54; 56; 68]. Легирование титана ниобием способствует повышению коррозионной стойкости титана в сильных окислительных кислотах, таких как азотная [26; 28; 29; 91-93]. Однако, в неокислительных кислотах ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ) стойкими являются сплавы с высоким содержанием ниобия при комнатной температуре [1]. В подогретых и кипящих кислотах высокая коррозионная стойкость сплавов сохраняется только в разбавленных растворах [33].

Использование гафния в качестве основного легирующего компонента позволяет повысить коррозионную стойкость, как в окислительных, так и в неокислительных кислотах. В большинстве сред коррозионное поведение гафния схоже с цирконием [94-97]. Существенным недостатком гафния является высокая стоимость, которая превосходит стоимость дорогостоящего тантала. При этом, коррозионная стойкость гафния ниже, чем у тантала. В связи с этим гафний не нашел широкого применения при создании кислотостойких сплавов на основе титана.

Ванадий является одним из основных элементов, входящих в состав промышленно выпускаемых титановых сплавов. Легирование ванадием улучшает коррозионную стойкость титана в  $H_2SO_4$  и  $HCl$  при комнатной температуре. В подогретых и кипящих растворах положительное влияние на стойкость титана наблюдается при концентрации ванадия 50 % в сплаве. Однако, легирование ванадием способствует коррозии титана в растворах азотной кислоты вследствие склонности металла к перепассивации [28; 33]. Отмечается также, что использование ванадия при создании титановых сплавов с высокой кислотостойкостью является малоэффективным [56].

### **1.7.3 Многокомпонентные титановые сплавы с высоким уровнем коррозионной стойкости**

Система сплавов титан-тантал является одной из перспективных при получении материала обладающего высокой стойкостью в кипящих растворах сильных кислот. Однако, как отмечалось ранее, существенным недостатком тантала

является высокая стоимость и большая плотность. Для обеспечения экономии дорогостоящего металла рациональным является его частичная замена на более легкий и одновременно менее дефицитный элемент с сопоставимым уровнем коррозионной стойкости. К таким элементам относятся ниобий и цирконий.

Использование ниобия в титан-танталовых сплавах благоприятно влияет на снижения скорости коррозии в растворах азотной кислоты. Авторами работ [98-101] предлагается сплав  $Ti-5Ta-1.8Nb$  в качестве одного из основных кандидатов для замены нержавеющей сталей, из которых в настоящее время изготавливаются резервуары по переработке отработанного ядерного топлива. Агрессивной средой в данном технологическом процессе выступают концентрированные растворы азотной кислоты, нагретые до температуры кипения с целью более интенсивного растворения продуктов отработанного ядерного топлива. Скорость коррозии такого сплава в подобных условиях составляет менее 0,1 мм/год.

В книге [26] показана коррозионная стойкость титановых сплавов с различным соотношением тантала и ниобия в концентрированном растворе азотной кислоты при температуре 60 °С. Скорость коррозии сплавов с 0,63...20 %  $Ta$  и 0,63...60 %  $Nb$  практически не зависит от состава и во всех случаях была менее 0,12 г/(м<sup>2</sup>·ч) или 0,23 мм/год.

В растворах соляной кислоты высокий уровень коррозионной стойкости сплава  $Ti-Ta-Nb$  обеспечивается при значительном содержании легирующих компонентов. При этом частичная замена тантала возможна только в том случае, если ниобия вводится втрое больше, чем выводится тантала [33]. Так скорость коррозии сплава  $Ti-40Ta$  в 5 % растворе соляной кислоты, нагретым до температуры 100 °С близка к 0,01 г/(м<sup>2</sup>·ч) или 0,011 мм/год. В аналогичных условиях сопоставимый уровень коррозионной стойкости имеет сплав  $Ti-30Ta-30Nb$ . В книге [26] отмечается, что сплавы системы  $Ti-Ta-Nb$  подвержены значительной коррозии в подогретых растворах серной и соляной кислот, которая в некоторых случаях, выше, чем у нелегированного титана. Однако, при суммарном содержании  $Ta$  и  $Nb$  больше чем 40 % коррозионная стойкость сплава начинает возрастать.

Другой, не менее эффективной добавкой к *Ti-Ta* сплавам является цирконий. Цирконий превосходит по коррозионной стойкости ниобий в кипящих растворах неокислительных кислот (раздел 1.4). При этом в кипящих окислительных кислотах коррозионная стойкость ниобия и циркония сопоставимы.

В отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют данные по коррозионной стойкости сплавов системы *Ti-Ta-Zr* в растворах сильных кислот. Коррозионная стойкость сплава *Ti-12,5Ta-12,5Zr* оценивалась в работе [90]. Было установлено, что скорость коррозии такого сплава в кипящей 10 % соляной кислоте более чем в 100 раз ниже, чем у технически чистого титана, а в кипящем растворе 10 % серной кислоты соотношение составляет ~ 1000 раз. В [89] определялась коррозионная стойкость сплавов в растворах серной кислоты системы *Ti-Zr* с небольшими добавками тантала. Было показано, что при составе сплава: 47,5 % *Ti* – 47,5 % *Zr* – 5 % *Ta* и 45 % *Ti* – 45 % *Zr* – 10 % *Ta* скорость коррозии была близка к скорости коррозии сплава 50 % *Ti* – 50 % *Zr*, нелегированного танталом.

Учитывая описанное выше, можно сделать вывод, что сплавы системы *Ti-Ta-Zr* являются перспективными при замене двухкомпонентных *Ti-Ta* сплавов, работающих в таких экстремальных условиях как кипящие растворы сильных кислот. Легирующие компоненты тройной системы неограниченно растворимы в титановой основе: после насыщения  $\alpha$ -фазы танталом остальная часть растворяется в  $\beta$ -фазе, а цирконий неограниченно растворим в обеих фазах. Элементы этой системы не образуют химических соединений между собой, которые отрицательно влияют на коррозионную стойкость и механические характеристики материала.

## **1.8 Поверхностное легирование, обработка и нанесение коррозионностойких покрытий**

Получение титановых заготовок, объемно легированных танталом и цирконием представляет собой достаточно трудоемкий процесс, заключающийся в многократном электродуговом переплаве в вакууме или инертной среде [102-105].

Поскольку легирующие элементы, входящие в состав такого сплава, имеют большую разницу в температурах плавления и плотностях, для устранения химической неоднородности при формировании ванны расплава и кристаллизации осуществляется постоянная кантовка слитков между переплавами. Для достижения однородности требуется до десяти переплавов. С другой стороны, при эксплуатации заготовок в кипящих растворах кислот взаимодействие между материалом и агрессивной средой осуществляется только по поверхности. Остальной объем материала не участвует в химической реакции. В связи с этим, для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости заготовок достаточно защитить только поверхность материала от агрессивного воздействия. Такое решение имеет ряд преимуществ по сравнению с объемным легированием:

- позволяет обеспечить экономию дорогостоящих элементов;
- появляется возможность использовать в качестве материала основы любой конструкционный титановый сплав, обладающий необходимым уровнем механических характеристик;
- существенно снижается вклад высокой плотности тантала в общий вес заготовки, ввиду локализации его только в поверхностных слоях.

На данный момент существует большое количество методов создания защитных слоев и покрытий. Однако при получении слоев, содержащих такие тугоплавкие элементы как тантал и цирконий целесообразно использовать высокоэнергетические методы обработки. Данные методы позволяют наносить покрытия большой толщины с высокой скоростью. В качестве концентрированных источников энергии при такой обработке используется плазма, лазерный и электронный луч. Поскольку каждый источник излучения имеет различную природу и характер воздействия на материал, получение танталовых и циркониевых слоев каждым из методов будет рассмотрено отдельно.

### 1.8.1 Лазерная наплавка

Одним из наиболее распространенных высокоэнергетических методов нанесения защитных слоев и покрытий является лазерная наплавка. Для данной технологии характерно высокая плотность мощности излучения в импульсе, достигающая значений  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> [106], что позволяет наносить широкий спектр материалов, в том числе тугоплавкие вещества [107] (при наплавке, как правило, используется средняя мощность, которая составляет  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>). Локальное воздействие излучения в процессе обработки не приводит к значительному нагреву материала основы, что практически исключает последующие термические деформации [108-110]. К преимуществам лазерной наплавки можно также отнести высокую адгезию наплавленного слоя к основному материалу, снижение припусков на последующую механическую обработку, возможность дистанционной обработки [108], отсутствие вакуума [107], а также регулирование в широком диапазоне свойств наносимых слоев за счет изменения состава лигатуры и режимов [109; 110].

В работах [111; 112] была показана возможность лазерной наплавки порошкового тантала на поверхность титановых заготовок. Эксперименты проводили с использованием твердотельного *Nd:YAG* лазера *LENS<sup>TM</sup>-750*. Наплавка осуществлялась в защитной среде аргона, при содержании кислорода менее 10 ppm. Размеры частиц порошка тантала лежали в диапазоне от 45 до 75 мкм. Мощность источника излучения была 450 Вт. Скорость сканирования соответствовала величине 7 мм/с. Показано, что при наплавке порошкового материала формируется полиэдрическая структура со средним размером зерна 70 мкм. Зона сплавления покрытия и основы имеет игольчатое строение. Дефекты, которые образуются в процессе обработки были зафиксированы только в работе [111]. В покрытии присутствовало некоторое количество пор и нерастворившихся частиц тантала. Наличие пор авторы работы связывают с кипением титана при обработке, а также присутствием остаточных газов в исходном порошке.



В работе [113] проводилась лазерная наплавка порошков тантала и титан-танталовой смеси на поверхность сплава *Ti-6Al-4V*. Нанесение слоев осуществлялось с использованием *Nd:YAG* лазера и системы *VDK 3000* имеющей 6 степеней свободы для обработки. Выходная мощность лазера составила 300 Вт. Защитной средой в эксперименте выступал аргон. Для обеспечения однородности наносимого слоя порошки тантала и титана подавались в зону обработки одновременно с разных дозаторов. Размеры частиц исходных порошков лежали в диапазоне 74...125 мкм. Показано, что при наплавке порошковых смесей формируется бездефектный однородный слой с высокой адгезией покрытия к материалу основы. Структура слоев представлена преимущественно  $\alpha''+\beta$  – фазами. Толщина сформированных слоев составляла ~ 250 – 300 мкм.

В работе [114] осуществлялась лазерная наплавка порошков циркония и смеси циркония с карбидом титана на заготовки из конструкционного сплава *Ti-6Al-4V*. Обработка порошковых смесей проводилась на лазере *Rofin Sinar 4 kW Nd:YAG* при следующих параметрах: мощность лазерного луча 750 Вт, диаметра луча 4 мм, скорость подачи порошка 2,5 г/мин, скорость сканирования 10 мм/с. Размер частиц исходных порошков был 32...120 мкм. В результате обработки формировалось однородное покрытие толщиной ~ 1,1 мм. Циркониевые слои характеризовались повышенным уровнем твердости (~ 650 *HV*), которая превосходила твердость материала основы более чем в 1,5 раза. Кроме того, авторами работы было показано, что лазерная наплавка порошков циркония способствует пятикратному увеличению износостойкости по сравнению со сплавом *Ti-6Al-4V*.

Авторы работы [115] использовали лазер для наплавки циркониевых покрытий на пластины из технически чистого титана с последующим окислением поверхности. Наплавку проводили с использованием установки и режимов, приведенных в работах [111; 112]. Выходная мощность луча при наплавке была 400 Вт. Сканирование заготовки осуществлялось при скорости 10 мм/с. Окисление поверхности циркония проводилось при мощности луча 100, 200 и 300 Вт. Концентрация кислорода в экспериментах с окислением составляла 2, 4 и 21 %. Наплавка порошков циркония приводила к формированию слоя толщиной ~ 1,5 мм. Струк-

тура нанесенного материала была представлена пластинчатым строением. Средний уровень микротвердости покрытия составил  $\sim 350$  HV. Твердость окисленного лазером слоя изменялась в широком диапазоне от 350 до 700 HV. Наибольшее значение твердости слоя соответствовало лазерному окислению при мощности 300 Вт и содержании кислорода 4 %.

В работе [116] исследовалось коррозионное поведение аморфных цирконий содержащих покрытий, сформированных лазерной наплавкой на поверхности нержавеющей стали. Эксперименты проводили в вакуумной камере при степени разряжения  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Параметры излучения: энергия импульса - 0,3 Дж, длительность импульса - 7 нсек; длина волны – 1064 нм. Коррозионное поведение цирконий содержащих слоев оценивали потенциодинамическим методом в растворах 1, 6 и 11,5 М азотной кислоты. Установлено, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается плотность тока пассивации и снижается потенциал перепассивации. Было показано, что коррозионная стойкость наплавленного слоя ниже стойкости сплава аналогичного состава, полученного электродуговым переплавом. Авторы работы это связывают с более интенсивным растворением аморфной матрицы вокруг частиц, выделившихся в процессе высокоэнергетической обработки.

Несмотря на преимущества лазерной наплавки над другими методами, данная технология имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является низкий КПД, что обусловлено высокой отражательной способностью металлических материалов. Вследствие высокой отражательной способности большая часть подводимой энергии рассеивается на обрабатываемой поверхности, и лишь 3-7 % поглощается [106; 108]. Увеличение поглощательной способности достигается при дополнительном нанесении специальных покрытий на основе фосфатов, оксидов и суспензий. Кроме того, при лазерном воздействии тепло поглощается тонкими поверхностными слоями, что существенно осложняет процесс получения покрытий большой толщины.

### 1.8.2 Плазменное напыление

Технология плазменного напыления на данный момент широко применяется в различных отраслях промышленности при получении материалов с высокой степенью надежности и долговечности [117; 118]. По сравнению с лазерной наплавкой плазменное напыление имеет существенно больший КПД нагрева, который может достигать 80 % [119]. При этом стоимость оборудования и сложность его изготовления является сопоставимой с традиционными методами электродуговой наплавки. Широкий диапазон температур и скоростей обработки [119], а также использование различных рабочих газов позволяет получать материал с заданной структурой и свойствами [109].

Авторы работы [120] исследовали танталовые и ниобиевые покрытия, сформированные методом плазменного напыления на поверхности заготовок из нержавеющей стали в вакууме. Плазмообразующими газами выступали смеси: аргон/водород, аргон/гелий. Обработку производили по режимам, представленным в таблице 1.7. Покрытия, полученные по данным режимам, характеризуются беспористым строением. Твердость напыленных материалов при использовании в качестве плазмообразующего газа смесей аргон/водород и аргон/гелий была 220 и 280 *HV* соответственно. Небольшое различие в твердости авторы связывают с восстановительными свойствами водорода в струе плазмы, который снижает окисление тантала. Коррозионная стойкость покрытий оценивалась электрохимическим методом в 5 % серной кислоте, 0,1 и 10 % царской водке. Образцом сравнения выступал технически чистый тантал. Было показано, что поведение покрытий и образца сравнения в 5 % серной кислоте имеет схожий характер. В то время как в растворах 0,1 и 10 % царской водки наблюдается значительное увеличение плотности тока напыленных образцов по сравнению с технически чистым танталом. Однако, несмотря на это, во всех экспериментах не наблюдалось пробоя поверхностного слоя вплоть до потенциала 5 В, что свидетельствует о высокой плотности и гомогенности нанесенных покрытий.

Таблица 1.7 – Режимы плазменного напыления тантала в вакууме

Режимы	Смесь плазмообразующих газов	
	Аргон/Водород	Аргон/Гелий
Мощность, кВт	47	49
Расстояние до заготовки, мм	250	350
Скорость подачи порошка, г/мин	15	15
Расход газа, л/мин	28/7,5	45/140
Давление распыления, мбар	150	100

В работе [121] исследовалась возможность получения циркониевых покрытий методом плазменного напыления на поверхность заготовок из нержавеющей стали. Технологические эксперименты проводились на *SG-100 plasmatorch* при следующих режимах: напряжение 26 В, скорость подачи порошка 8 г/мин, расстояние от сопла плазматрона до заготовки 100 мм. Изменяемым параметром был ток дуги прямого действия, который принимал значения от 40 до 80 А. Толщина покрытия составляла около 50 мкм. Обработку проводили в камере с контролируемой атмосферой. Было показано, что с увеличением тока обработки пористость наносимого материала снижается. Пористость покрытия, сформированного на токе 40 А составляла 3,5 %. В то время как напыление циркония на токе 80 А приводит к получению практически беспористого материала. Средний размер зерна напыленных покрытий был 3-8 мкм. Авторами работы, также была подробно изучена переходная зона между нанесенным материалом и основным металлом. При плазменном напылении циркония на токе 60 и 70 А наблюдается диффузия элементов подложки (*Fe, Cr, Mn, Ni*) в покрытие на глубину 7-8 мкм. Увеличение тока плазмы до 80 А способствует расширению диффузионной зоны до 20 мкм. Данная зона не наблюдается для образцов, полученных на токе 40 и 50 А.

Авторы работ [122; 123] исследовали структуру и свойства покрытий, полученных плазменным напылением цирконий содержащих аморфных порошков на плоские заготовки из нержавеющей стали в защитной среде аргона. Плазменную обработку осуществляли по режимам, приведенным в таблице 1.8. Толщина

сформированного покрытия в эксперименте [122] составила 50 мкм. Напыленный материал характеризовался небольшой пористостью, которая не превышала 5 %. Твердость циркониевых покрытий составила 700 *HV*, что на 100 *HV* выше твердости исходного порошкового материала. Толщина покрытий, полученных в работе [123] превышала 200 мкм. Слои, напыленные при токе 250 и 300 А, характеризуются практически беспористым строением. Методами рентгенофазового анализа показано, что в материале присутствует интерметаллиды и оксиды на основе циркония. Наибольшее количество аморфной фазы фиксировалось при токах менее 300 А. Твердость покрытий увеличивается с 470 до 700 *HV* с увеличением тока.

Таблица 1.8 – Режимы плазменного напыления, приведенные в работах [122; 123]

Режимы	Работа [122]	Работа [123]
Ток дуги, А	300	150-400
Напряжение, В	40-50	40-50
Расстояние до заготовки, мм	45	40, 45
Расход рабочего газа (Ar), л/мин	170	200
Расход транспортирующего газа (Ar), л/мин	10	10
Скорость подачи порошка, г/мин	24	12
Число проходов,	4	16
Время обработки, с	10	24

Недостатками плазменного напыления является малая толщина наносимого слоя, которая не превышает 500 мкм, согласно приведенным выше работам. Поскольку при эксплуатации материала в агрессивных средах скорость коррозии может превосходить величину в 1 мм/год, срок службы изделия при такой толщине покрытия ограничится несколькими месяцами. Увеличение толщины наносимого материала достигается при увеличении количества проходов плазменной струи [124]. Однако данное решение приведет к дополнительным временным затратам. К

недостаткам плазменной обработки можно также отнести неоднородность энергетических и газодинамических параметров по длине и радиусу струи [125].

### 1.8.3 Электронно-лучевая наплавка в вакууме

Одним из наиболее эффективных методов нанесения защитных слоев и покрытий является электронно-лучевая наплавка. Отличительная особенность данного метода заключается в высоком КПД процесса, который достигает 70 % [106]. Это обусловлено высокой поглощательной способностью электронов материалами, в результате чего почти вся генерируемая энергия переходит в тепловую (~ 90 %). Преимуществом данного метода является также минимальное загрязнение обрабатываемых заготовок газами, поскольку процесс реализуется в вакууме [126; 127]. Кроме того, электронный луч легко управляется при помощи электромагнитных линз и отклоняющих систем [128-130].

Авторы работы [131] исследовали структурные особенности танталовых покрытий, полученных магнетронным осаждением на поверхность *Ti-Ni* сплава с последующим электронно-лучевым воздействием. Обработку лучом осуществляли при следующих параметрах: ток 70 А, плотность энергии 15 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 150 мкс, число импульсов 5, степень разряжения ~ 10<sup>-6</sup> Па. Структура материала после высокоэнергетического воздействия представлено структурой мартенсита. Зона сплавления покрытия с основой характеризуется повышенным содержанием кислорода, концентрация которого составляет ~ 13 % ат. Присутствие кислорода приводило к снижению адгезии покрытия к основе и охрупчиванию материала в данной зоне.

В работе [132] исследовалась возможность повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали путем создания цирконий содержащих покрытий методом электронно-лучевой наплавки аморфных лент. Ленты имели толщину 40 мкм и ширину 8-10 мм. Аморфный материал подавался непосредственно в зону обработки через специальное устройство. В результате обработки формировалось покрытие толщиной более 1,5 мм и шириной 10 мм. Структура полученного матери-

ала характеризовалась однородным строением, как по сечению покрытия, так и по зоне сплавления. Однако, при больших увеличениях в зоне сплавления наблюдалось небольшое количество микротрещин. Коррозионную стойкость аморфных покрытий оценивали электрохимическим методом в растворе  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  ( $pH = 2$  и  $8$ ). Показано, что коррозионное поведение наплавленных образцов в растворах сульфата натрия  $pH = 2$  и  $8$  было сопоставимо и даже лучше, чем поведение нержавеющей стали испытанной в аналогичных условиях. Также в работе оценивалась склонность материалов к питтингообразованию в  $0,01 \text{ M NaCl}$ . Результаты испытаний свидетельствуют о низкой стойкости циркониевых покрытий к питтинговой коррозии по сравнению с образцами из нержавеющей стали. Авторы работы это объясняют присутствием дефектов в аморфном материале и большой разницей между потенциалом покрытия и основой.

На данный момент в мире выполнено небольшое количество работ по наплавке тантала и циркония на металлические поверхности. Методом электронно-лучевой наплавки в вакууме на базе томских институтов и университетов проведено большое количество экспериментов и исследований по созданию защитных износостойких покрытий на поверхности стальных, алюминиевых и титановых заготовок [133-147].

Одним из основных недостатков технологии электронно-лучевой наплавки является необходимость использования вакуумных камер, что значительно увеличивает интервалы между заменой деталей и заготовок. При этом основное время уходит на создание необходимой степени разряжения до обработки и постепенного напуска атмосферы после обработки. Кроме того, размеры внутреннего пространства вакуумных камер накладывают ограничения на габариты заготовок. К недостаткам обработки можно также отнести сложность подачи порошка размером меньше  $100 \text{ мкм}$ , который может забивать каналы дозаторов. Предварительно нанесенный порошковый слой не решает этой проблемы, поскольку при электронном облучении частицы порошка приобретают одноименный заряд и отталкиваются друг от друга, не успев оплавиться. В таком случае используется

шликерная обмазка, фиксирующая мелкодисперсный порошок на поверхности материала, что приводит к усложнению процесс нанесения.

#### 1.8.4 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка

Технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки обладает всеми преимуществами электронно-лучевой обработки в вакууме, однако лишена основного недостатка – наличия вакуумной камеры. Реализуется технология на промышленных ускорителях электронов серии ЭЛВ разработанных в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН [106; 109]. Конструктивные особенности ускорителей данной серии позволяют выводить пучок электронов непосредственно в воздушную атмосферу [148], что существенно сокращает длительность технологического цикла обработки заготовок по сравнению с наплавкой в вакууме. С целью исключения насыщения переплавленного материала газами атмосферы в состав наплавочных порошков в качестве флюса вводятся фтористые соли, образующие в процессе обработки шлаковую корку. Преимуществами метода является также высокая производительность процесса, которая может достигать скорости обработки поверхности  $7 \text{ см}^2/\text{с}$ , при производительности по наплавляемому порошку 120 г/мин и толщине наносимого слоя  $\sim 2 \text{ мм}$ .

Сотрудниками Института ядерной физики совместно с кафедрой «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета было выполнено большое количество экспериментов по получению защитных слоев на поверхности плоских заготовок [149-157]. Так в работах [149; 150] была успешно решена проблема повышения коррозионной стойкости титана путем наплавки *Ti-Ta* порошковых смесей, предварительно помещённых на поверхности образцов электронным лучом. Наплавка осуществлялась при следующих режимах: ток пучка 24 мА, скорость перемещения заготовки под сканирующим лучом 10 мм/с, энергия электронов 1,4 МэВ, расстояние от выпускного отверстия до заготовки 90 мм, размах сканирования 50 мм. Заготовками служили титановые пластины размером 100x50x12,5 мм. Порошковая насыпка состояла из



порошков тантала, титана и флюса содержание которых изменялось в диапазоне (далее в вес. %): 10...51 % *Ta*, 18...40 % *Ti*, 31...57 % флюс. Показано, что электронно-лучевая наплавка позволяет получать бездефектные поверхностно-легированные слои на титане с концентрацией тантала 3,9...22,4 %. Слои обладали высоким уровнем коррозионной стойкости в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты, который превосходил стойкость технически чистого титана в 15,8...190 раз, при этом скорость коррозии изменяется в пределах 0,003...0,036 мм/год. На поверхности образцов после испытаний не зафиксировано следов коррозии даже для сплавов с минимальным содержанием тантала (3,9 %).

В работе [151] оценивалась коррозионная стойкость слоев с 3,9...22,4 % тантала в кипящем 10 % растворе соляной кислоты. Материалом сравнения выступали технически чистый титан ВТ1-0 и тантал. Все исследуемые материалы обладали высокой скоростью коррозионного растворения, которая превышала значение 60 мм/год, за исключением тантала. Было показано, что с увеличением концентрации тантала в слоях скорость коррозии сплава снижалась с 180 до 62 мм/год. Скорость коррозии образцов из титана ВТ1-0 была 96 мм/год. В статье не дается пояснений причин более интенсивного растворения *Ti-Ta* сплавов по сравнению с ВТ1-0. Можно предположить, что формирующаяся пластинчатая структура негативно сказывается на коррозионных свойствах слоев из-за нарушения сплошности и когерентности окисной пленки на границах пластин.

Авторы работ [152-154] исследовали структуру и свойства слоев, полученных многопроходной электронно-лучевой наплавкой *Ti-Ta* порошковых смесей. В ходе эксперимента была реализована наплавка двух-, трех- и четырехслойных материалов. Обработка проводилась по режимам, приведенным ранее. Порошковая насыпка состояла из 51 % *Ta*, 18 % *Ti*, 23 % *CaF<sub>2</sub>* и 8 % *LiF*. Наплавленные образцы характеризовались большой толщиной, которая увеличивалась с увеличением количества слоев от 3 до 4,5 мм. Концентрация тантала в поверхностном слое при реализации двухпроходной наплавки составила 32 % (вес.). При трех и четырехпроходной наплавке содержание тантала в слое, сформированном за последний проход, было 36 и 37 % соответственно. Структура многослойных материалов

имела преимущественно дендритное строение. Коррозионная стойкость двухслойного образца в кипящем 68 % растворе азотной кислоты была в 87 раз выше по сравнению с технически чистым титаном. Создание трех и четырехслойных материалов на поверхности титана способствовало повышению уровня коррозионной стойкости в 247 и 289 раз соответственно. При этом скорость коррозии сплавов с 36 и 37 % *Ta* была сопоставимой со скоростью коррозии технически чистого тантала в кипящем растворе.

В работе [155] с целью повышения коррозионной стойкости титана осуществлялась электронно-лучевая наплавка *Ti-Ta-Nb* порошковой смеси. Концентрация тантала в исследуемых материалах составляла 16 % (вес.). Содержание ниобия изменялось от 5 до 16 % (вес.). Коррозионная стойкость сплавов оценивалась в кипящем растворе 68 %  $HNO_3$ . Было показано, что наплавка слоя *Ti* – 16 % *Ta* – 5 % *Nb* способствует снижению скорости коррозии титана в агрессивном растворе в 24 раза. При увеличении концентрации ниобия в сплаве до 16 % эффект от легирования становился более значительным. Коррозионная стойкость такого сплава была в 96 раз выше по сравнению с технически чистым титаном. Повышение коррозионной стойкости авторы связывают с формированием стойких оксидных пленок  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  на поверхности сплава.

Следует отметить, что во всех экспериментах по электронно-лучевой наплавке в исходной порошковой насыпке содержался порошок титана, который выступал в роли смачивающего компонента порошков легирующих элементов. В таком случае при электронно-лучевом оплавлении происходит его смешивание с легирующими элементами и приповерхностным слоем титановой заготовки. При этом концентрация вводимых компонентов в сформированном слое в большинстве случаев составляет ~ 30 % (вес.) или ниже [149; 155-157]. Увеличить концентрацию коррозионностойких элементов в наплавленном материале возможно путем замены порошка смачивающей компоненты (титана) на более стойкий и при этом схожий по свойствам металл. К таким металлам относятся аналоги титана, находящиеся с ним в одной подгруппе таблицы Менделеева – цирконий и гафний. Титан, цирконий и гафний образуют между собой непрерывный ряд твердых рас-

творов замещения как в,  $\alpha$ - так и в  $\beta$ -модификациях. Однако, как указывалось ранее, в пункте 1.7.2 использование гафния в качестве легирующего компонента является экономически не целесообразным по причине высокой стоимости. Кроме того, гафний обладает большой плотностью ( $13,31 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с цирконием, плотность которого составляет  $6,51 \text{ г/см}^3$ . В связи с этим использование циркония в качестве смачивающего компонента при наплавке тантала является более предпочтительным, а сам цирконий одновременно будет выступать еще и в роли легирующего элемента с более высоким, чем у титана сопротивлением к коррозии в кипящих кислотах. Такой подход позволит увеличить суммарную концентрацию легирующих элементов в наплавленном слое, защитить тантал в процессе наплавки и обеспечить высокий уровень коррозионной стойкости.

## 1.9 Выводы

1. Эксплуатация оборудования, используемого на предприятиях химической и ядерной промышленности, предполагает постоянное воздействие агрессивных сред. К деталям и элементам конструкции, работающим в подобных условиях, как правило, предъявляются повышенные требования по уровню коррозионной стойкости и комплексу механических свойств. Для выполнения данных требований необходимо разработать материал конструкций, обеспечивающий длительную и безопасную эксплуатацию оборудования, поскольку любой неконтролируемый выход его из строя может привести к серьезным последствиям. Наиболее часто используемые в настоящее время для изготовления коррозионностойкого оборудования нержавеющие стали недостаточно удовлетворяют предъявляемым к коррозионностойким материалам требованиям.

2. Одним из материалов способных удовлетворить требованиям к необходимому комплексу свойств является титан и его сплавы. Титановые сплавы обладают благоприятным сочетанием таких механических свойств, как высокая удельная прочность и пластичность. Кроме того, для титана характерна высокая коррозионная стойкость в большинстве агрессивных сред и промышленных рас-

творов, что является следствием образования плотной пассивной защитной пленки на поверхности металла. Данный материал практически не подвержен коррозии в водных растворах различных хлоридов, морской воде, большинстве органических соединений в широком диапазоне концентраций и температур, а также в растворах сильных щелочей.

3. Существенным недостатком титановых сплавов является низкая коррозионная стойкость в особо агрессивных средах. Титан и его сплавы подвержены значительному коррозионному разрушению в кипящих растворах сильных кислот, что ограничивает их применение в подобных условиях. Высокую стойкость данный металл показывает только в разбавленных растворах  $HCl$  и  $H_2SO_4$ , концентрация которых не превышает 1 %. В кипящих растворах азотной кислоты, несмотря на пассивирующее действие среды титан разрушается с большой скоростью.

4. Применение ингибиторов и электрохимической защиты титана позволяет значительно снизить интенсивность коррозионного разрушения материала в кипящих растворах сильных кислот. Использование данных методов способствует увеличению коррозионной стойкости титана при определенных условиях более чем в 10000 раз. Однако, реальные условия эксплуатации накладывают ограничения на применимость метода, поскольку при испарении кислоты активное взаимодействие идет также выше ватерлинии. Применение ингибиторов и электрохимической защиты не позволяет защитить открытые участки оборудования, которые впоследствии необходимо дополнительно обрабатывать.

5. Одним из наиболее эффективных методов повышения кислотостойкости титана является легирование такими элементами как тантал, цирконий и ниобий. Данные металлы значительно превосходят по коррозионной стойкости титан в кипящих кислотах и практически не подвержены разрушению под действием этой среды в широком диапазоне концентраций и температур. Коррозионная стойкость тантала сопоставима с металлами платиновой группы. Цирконий и ниобий имеют близкие коррозионные свойства, однако последний металл является менее стойким в серной или соляной кислоте, что делает цирконий более предпочтительным

для применения в подобных условиях. Важным преимуществом является также неограниченная растворимость легирующих элементов в аллотропических модификациях титана, что полностью исключает образование химических соединений способных повлиять на коррозионные свойства материала в целом.

6. Недостатками, ограничивающими применение тантала и циркония в титановых сплавах, является высокая стоимость вводимых компонентов и трудность получения объемных сплавов. Кроме того, большая плотность тантала при его высокой концентрации в сплаве приведет к значительному увеличению веса заготовок и изделий, из которых они изготавливаются. Рациональным решением, обеспечивающим экономию дорогостоящих элементов, является создание защитных слоев, обогащенных танталом и цирконием на поверхности титановых заготовок. Такой подход позволит не только обеспечить высокую коррозионную стойкость материала в целом, но и существенно снизить вклад высокой плотности тантала, который будет локализован только в поверхностных слоях. В качестве материала основы может выступать конструкционный титановый сплав с требуемым комплексом механических свойств.

7. Нанесение защитных слоев и покрытий на основе тантала и циркония является достаточно трудоемким процессом по причине высокой температуры плавления модифицирующих элементов. Эффективными методами способными преодолеть температурные ограничения при нанесении материалов являются технологии поверхностной обработки где, нагрев осуществляется с использованием концентрированных источников энергии.

8. Одним из наиболее производительных высокоэнергетических методов создания легированных слоев является вневакуумная электронно-лучевая наплавка. Реализуется технология на промышленных ускорителях электронов ЭЛВ-6, разработанных в Институте ядерной физики СО РАН. Конструктивные особенности ускорителей данной серии позволяют выводить пучок электронов непосредственно в воздушную атмосферу, что снимает ограничения на габаритные размеры обрабатываемых заготовок, а также значительно сокращает длительность процесса наплавки по сравнению с традиционными методами электронно-лучевой обработ-

ки в вакууме. Высокая энергия электронов в пучке в сочетании с высокой мощностью пучка способствуют быстрому нагреву практически любых материалов на значительную глубину до температуры плавления. Применение специального электромагнитного сканера позволяет увеличить ширину обрабатываемой области при толщине наносимого слоя в несколько миллиметров, что значительно превышает аналогичные параметры большинства других методов.

9. В зарубежной и отечественной литературе практически отсутствуют данные о создании кислотостойких тантал-цирконий содержащих сплавов на поверхности титановых заготовок с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Аналитический обзор работ, посвященных изучению коррозионной стойкости данных сплавов в кипящих растворах сильных кислот, свидетельствует об отсутствии полной информации об их механизмах разрушения в особо агрессивных средах, поведении в процессе растворения и скорости коррозии. По этой причине проведение исследований данных поверхностно легированных материалов является целесообразным и позволит решить отмеченные проблемы.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка уровня механических свойств, показателей коррозионной стойкости и исследование структурных особенностей является важным фактором при проектировании изделий ответственного назначения, работающих в условиях кипящих кислот. В диссертационной работе для получения данных о структуре и свойствах материалов использовалось современное высокоточное, аналитическое и испытательное оборудование. На основании проведенных исследований были получены новые данные о структурно-фазовых превращениях, механических свойствах и коррозионной стойкости разработанных материалов.

### 2.1 Используемые материалы

В качестве материала основы, на который осуществлялась наплавка коррозионностойких слоев, главным образом использовался технически чистый титан ВТ1-0. Выбор данной марки титана обусловлен наименьшим содержанием легирующих элементов и примесей среди промышленно выпускаемых конструктивных титановых сплавов. Структура этого материала в состоянии поставки характеризуется мелкозернистым полиэдрическим строением со средним размером зерна  $\alpha$ -фазы  $\sim 40$  мкм. Для проверки возможности повышения коррозионной стойкости не только материала на основе из технически чистого титана, но и из прочного титанового сплава в ряде экспериментов производилась наплавка порошков системы *Ti-Ta-Zr* на основу из титанового сплава ВТ14.

Химический состав титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ14 измеренный на оптическом эмиссионном спектрометре *ThermoElectron SA ARL 3460 Quantris* представлен в таблице 2.1 [158].

В качестве основ для наплавки использовались пластины с размером наплавляемой поверхности 100x50 мм и толщиной 12 мм. Они вырезались из листового титана толщиной 14 мм, после чего механически обрабатывались с целью удаления окалины и снижения шероховатости.

Таблица 2.1 – Химический состав основ, использовавшихся для наплавки

Титан BT1-0											
<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	Другие элементы
99,45	0,12	0,1	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Сплав BT14											
<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Mo</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Si</i>	Другие элементы
88,67	6,22	3,32	1,24	0,16	0,10	0,07	0,06	0,06	0,04	0,04	0,02

Наплавочным материалом служила смесь порошков тантала, циркония и флюса, размеры частиц которых не превышали 100 мкм. В качестве флюса использовались смеси фтористых солей кальция и лития. Химический состав металлических компонентов наплавочной смеси приведен в таблицах 2.2, 2.3. Микрофотографии порошков легирующих элементов представлены на рисунке 2.1.

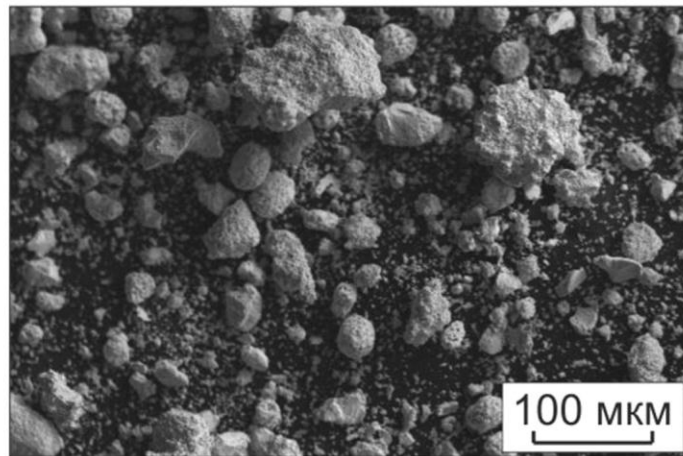
Таблица 2.2 – Химический состав порошка тантала

<i>Ta</i>	<i>Ba</i>	<i>Mg</i>	<i>Mo</i>	<i>Cl</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	Другие элементы
98,11	0,82	0,32	0,27	0,23	0,08	0,05	0,04	0,08

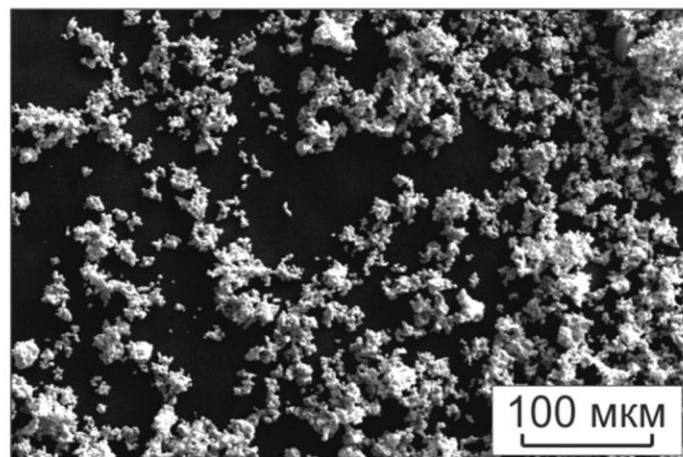
Таблица 2.3 – Химический состав порошка циркония

<i>Zr</i>	<i>Hf</i>	<i>Mg</i>	<i>P</i>	<i>W</i>	<i>In</i>	<i>Ti</i>	Другие элементы
97,54	1,45	0,2	0,11	0,1	0,1	0,09	0,41

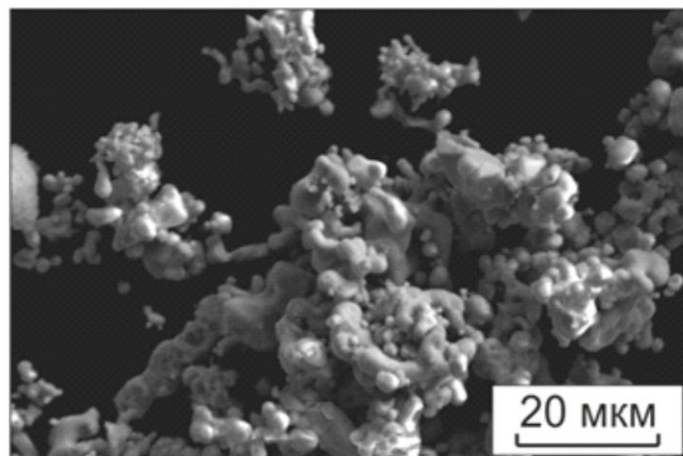




а



б



в

Рисунок 2.1 - Порошки, использовавшиеся для наплавки металлических материалов: а - тантал; б, в - цирконий

Следует отметить, что, хотя порошок циркония и содержал более 2 % примесей, из них около 1,5 % приходилось на гафний, который, вследствие близости своих свойств к цирконию, не должен ухудшать качество материала. Гафний обладает сопоставимой с цирконием химической стойкостью (пункт 1.7.2), имеет сходное строение и весьма близкие размеры кристаллической решётки для обеих наблюдающихся в этих элементах фаз [94-97]. Вследствие близости химических свойств и размеров решёток цирконий и гафний неограниченно растворимы друг в друге.

## **2.2 Оборудование и методика вневакуумной электронно-лучевой наплавки**

Технологические эксперименты по созданию поверхностно легированных слоев проводились в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6. Как было отмечено в разделе 1.8.4, метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки обладает рядом достоинств, в частности в экспериментах обеспечивались следующие возможности:

- высокая мощность и плотность мощности пучка, достигающие 100 кВт и  $100 \text{ кВт/см}^2$  соответственно;
- высокая проникающая способность электронов в материалы, составляющая  $0,45 \text{ г/см}^2$ , что соответствует глубине проникновения в титан 1 мм;
- возможность обработки изделий вне вакуума, что снимает ограничения на габаритные размеры заготовок;
- возможность использования электромагнитной развёртки пучка после его вывода в атмосферу для увеличения производительности обработки;
- высокая скорость обработки материалов, обеспечиваемая за счет высокой мощности и проникающей способности электронного пучка;
- использование сканирующего пучка высокой мощности позволяет производить обработку промышленных листовых материалов стандартных размеров.

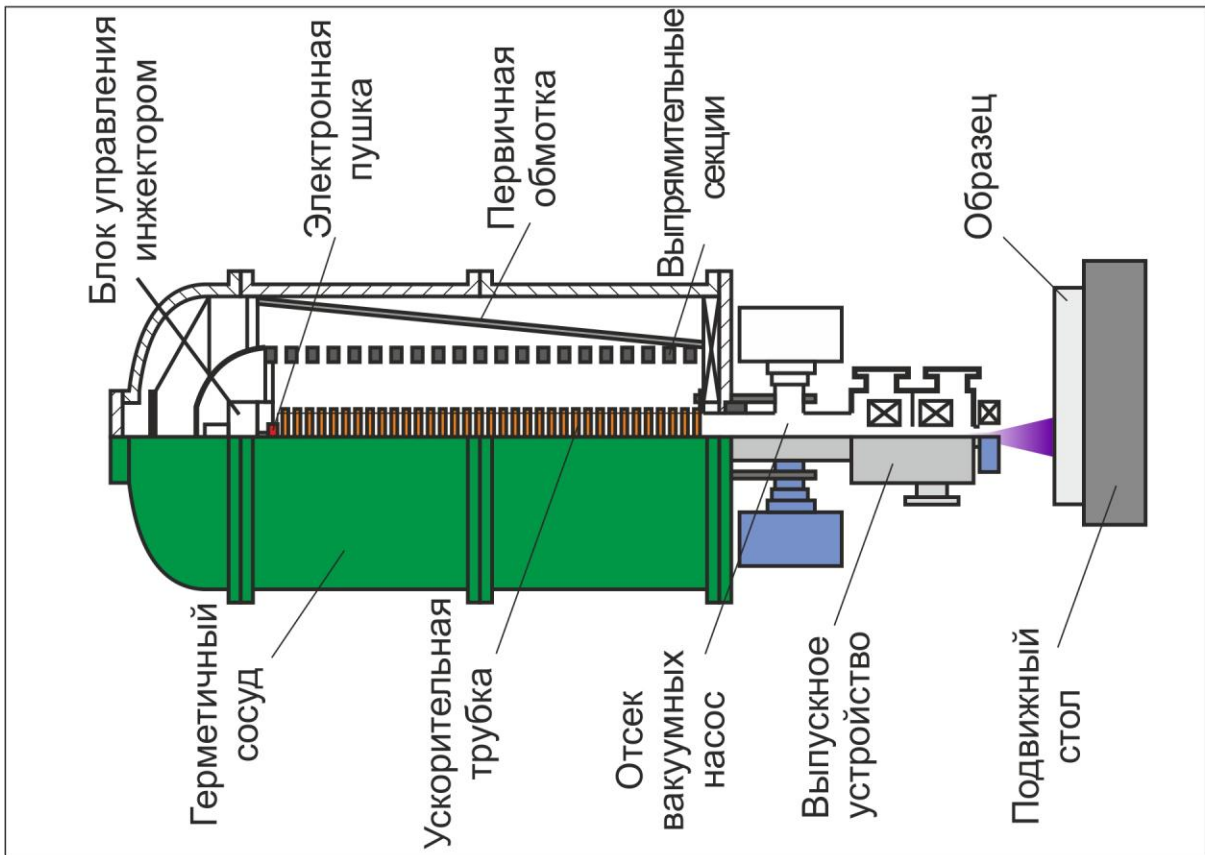
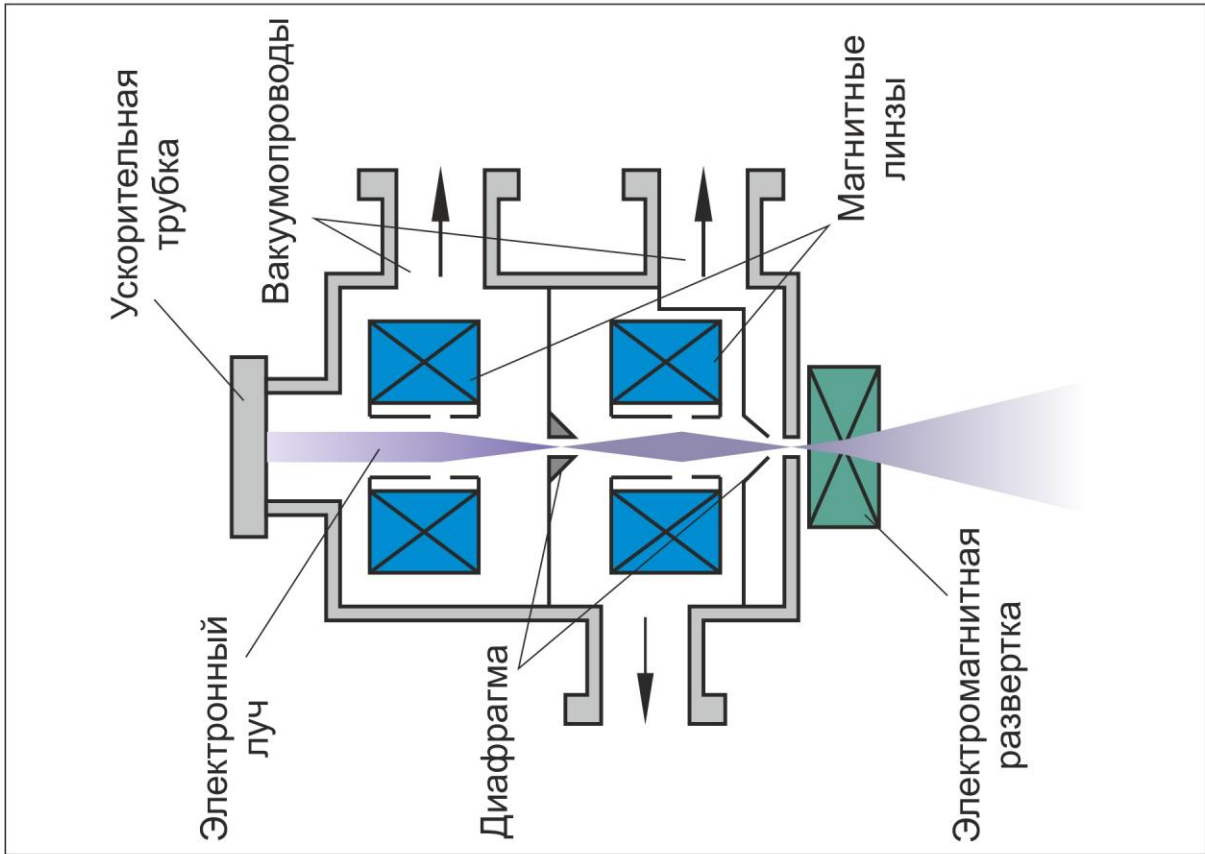
Устройство ускорителя электронов ЭЛВ-6 представлено на рисунке 2.2 а. Конструкция ускорителя включает в себя герметичный сосуд, в котором размещены первичная обмотка, высоковольтный выпрямитель, высоковольтный электрод и ускорительная трубка. Ускорительная трубка расположена коаксиально с высоковольтным выпрямителем, набранным из отдельных секций. В верхней части трубки установлена электронная пушка с термокатодом и блок ее управления. Нижняя часть ускорительной трубки соединяется с отсеком высоковакуумных насосов, который в свою очередь стыкуется с выпускным устройством. Пространство между стенками сосуда и ускорительной трубкой заполнено электроизолирующим газом (гексафторид серы).

Выпускное устройство представляет собой три последовательно соединенные камеры, отделенные друг от друга диафрагмами с отверстиями малого диаметра, через которые проходит пучок (рисунок 2.2 б).

Каждая камера оборудована своим вакуумным насосом, который непрерывно эвакуирует газ, поступающий через диафрагмы. Степень разряжения в камерах последовательно увеличивается по мере удаления в направлении от выпускного отверстия к ускорительной трубке. Разряжение в ускорительной трубке достигает  $10^{-4}$  Па. Выпускное устройство снабжено электромагнитными линзами, фокусирующими электронный пучок при прохождении диафрагм и перед его выводом в атмосферу. Для исключения попадания посторонних частиц в выпускное устройство плоскость выпускного отверстия обдувается струей сжатого воздуха, которая уносит частицы загрязнений и пары, возникающие при обработке. За выпускным отверстием ускорителя устанавливается электромагнитное сканирующее устройство.

### **2.3 Манипулятор для наплавки**

Для реализации процесса вневакуумной электронно-лучевой наплавки под выпускным отверстием ускорителя устанавливался подвижный стол. Подвижный стол состоит из платформы, установленной на балку (рисунок 2.3).



б

а

Рисунок 2.2 - Устройство ускорителя: а - схема установки; б - схема выпускного устройства

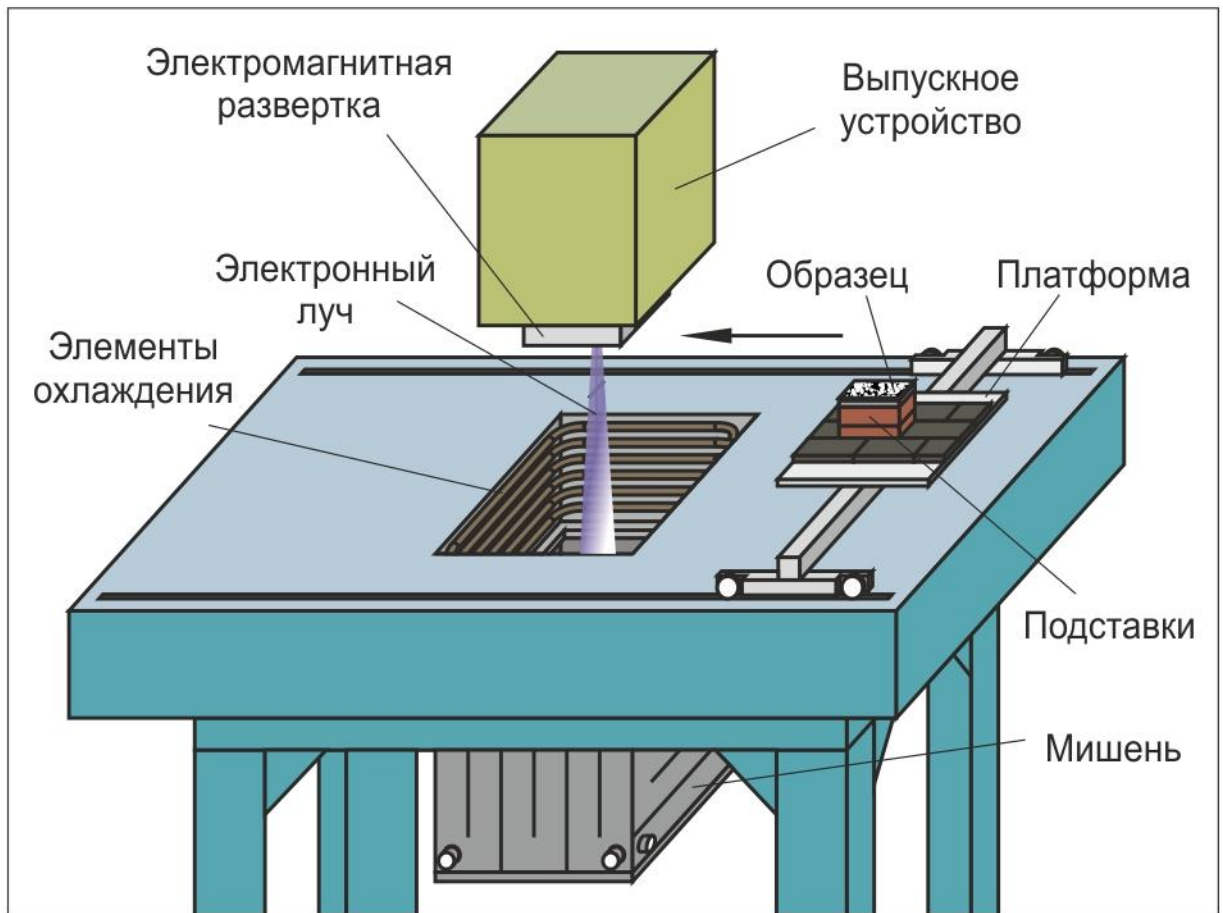


Рисунок 2.3 - Схема подвижного стола

Балка свободно перемещается по направляющим и приводится в движение шаговым двигателем через систему шкивов с тросами. В центре стола предусмотрена технологическая полость в форме параллелепипеда. Полость обеспечивает свободный проход электронного луча через стол в процессе обработки (рисунок 2.3). С целью исключения сильного нагрева боковых стенок полости, её внутренние границы защищены водоохлаждаемой спиралевидной медной трубкой, примыкающей к стенкам полости. К нижней части стола крепится водоохлаждаемая мишень для поглощения мощности пучка.

Перед обработкой на поверхность платформы устанавливаются подставки. На поверхность подставок помещается заготовка из основы с предварительно нанесенным слоем легирующих порошков. После чего образец поступательно перемещается в продольном направлении под выпускным отверстием ускорителя. При перемещении заготовка сканируется электронным лучом в поперечном к её перемещению направлении. В результате обработки осуществляется равномерный переплав порошковой смеси и на поверхности материала формируется легируемый слой.

Для получения материалов с высокой концентрацией легирующих элементов в наплавленном слое может применяться многопроходная электронно-лучевая наплавка. В таком случае образец с сформированным слоем после наплавки механически очищается от шлаковой корки и загрязнений. Затем на него наносится порошковый слой и процесс повторяется.

Контроль качества материалов осуществляется визуально на каждом этапе технологического процесса. На подготовительном этапе наплавочная порошковая смесь тщательно перемешивается до однородного состояния. Затем смесь равномерным слоем наносится на большую грань титановой заготовки, после чего ручным усилием прессуется специальным пуансоном. Контроль электронно-лучевой наплавки в момент обработки осуществляется посредством видеокамеры, установленной в операционном зале, где проводится обработка. Операционный зал имеет радиационную защиту, предохраняющую персонал от рентгеновского из-

лучения. После электронно-лучевого воздействия с поверхности образца удаляется шлаковая корка и осуществляется осмотр на наличие дефектов.

## **2.4 Порядок выбора режимов наплавки**

### **2.4.1 Выбор составов наплавочной смеси**

При расчете состава порошковой смеси исходили из соотношения легирующей составляющей, смачивающей компоненты и флюса, предложенного в работах [106; 150; 159]. Наплавочным материалом в эксперименте служила смесь порошков тантала, циркония и фтористых солей  $CaF_2$  и  $LiF$ , использовавшихся в качестве флюса. Соотношение упомянутых компонентов во флюсе было 3:1 по массе. Для надежной защиты переплавленного металла от взаимодействия с газами атмосферы количество флюса в исходной порошковой насыпке было по объему в 1,5 раза больше объема порошков легирующих элементов. Как указывалось, в пункте 1.8.4, роль смачивающего компонента при наплавке выполнял порошок циркония. Его количество подбиралось таким образом, чтобы полностью смочить порошок тантала в процессе электронно-лучевой обработки. Для этого исходили из того, чтобы объем порошка циркония был не меньше объема порошка тантала в насыпке. Согласно описанным выше условиям было рассчитано 8 различных составов исходной порошковой смеси с различным соотношением тантала к цирконию (таблица 2.4). В качестве предельных соотношений были выбраны два состава с максимальной концентрацией одного из легирующих компонентов и минимальной другого. Остальные шесть составов соответствовали плавному переходу между двумя крайними случаями. Концентрации легирующих элементов в них выбирались таким образом, чтобы в результате наплавки суммарный атомный процент легирования в наплавленном слое примерно сохранялся (см. таблицу 3.1 в разделе 3.1).

Таблица 2.4 – Химический состав исходной порошковой насыпки

Номер смеси	Концентрация порошков, % (вес.)				Отношение объемов компонентов в насыпке	
	<i>Ta</i>	<i>Zr</i>	<i>CaF<sub>2</sub></i>	<i>LiF</i>	$V_{Zr}/V_{Ta}$	$V_{\text{Флюса}}/V_{Ta+Zr}$
1	-	59	30,8	10,2	-	1,5
2	7,3	53,6	29,3	9,8	18,8	1,5
3	14,6	48,2	27,9	9,3	8,4	1,5
4	21,9	42,7	26,5	8,9	5,0	1,5
5	29,2	37,3	25,1	8,4	3,3	1,5
6	36,4	31,9	23,8	7,9	2,2	1,5
7	43,7	26,4	22,4	7,5	1,5	1,5
8	51	21	21	7	1,1	1,5

#### 2.4.2 Выбор параметров режима наплавки

Основные параметры режима обработки совпадали с использовавшимися в предшествующих работах. Расстояние от выпускного отверстия до поверхности материала составляло 90 мм [150; 159]. Скорость перемещения заготовок под сканирующим пучком, выбиралась равной 10 мм/с. Массовая толщина порошка (поверхностная плотность) составляла 0,45 г/см<sup>2</sup>, что соответствует эффективной глубине проникновения электронного пучка в различные материалы [106]. Во время перемещения заготовки осуществлялось сканирование электронного луча по обрабатываемой поверхности с частотой 50 Гц в поперечном направлении к перемещению заготовки на всю её ширину, равную 50 мм. Энергия электронов в пучке была равна 1,4 МэВ.

Специфическим варьируемым параметром обработки был ток электронного пучка. Определение оптимального тока пучка вневакуумной электронно-лучевой наплавки осуществлялось на составе № 8 (таблица 2.4), содержащем наибольшее количество тугоплавкого компонента, поскольку для равномерного перемешивания легирующих компонентов на этом составе в ванне расплава должна дости-

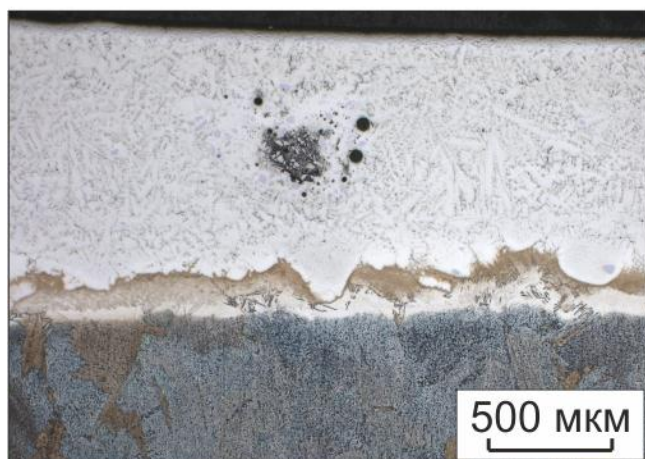


гаться наибольшая температура. Проведенные ранее эксперименты по наплавке порошковых смесей системы  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  на поверхность титановых пластин показали, что полное расплавление компонентов достигается при токе 24 мА [150; 159]. В данной работе диапазон токов был расширен с 21 до 25 мА. Для выбора оптимального варианта тока проводился предварительный металлографический анализ шлифов, вырезанных из поперечного сечения наплавленных образцов [160]. Основными критериям было получение бездефектного строения, в котором отсутствуют поры, трещины и нерастворившиеся частицы легирующих компонентов.

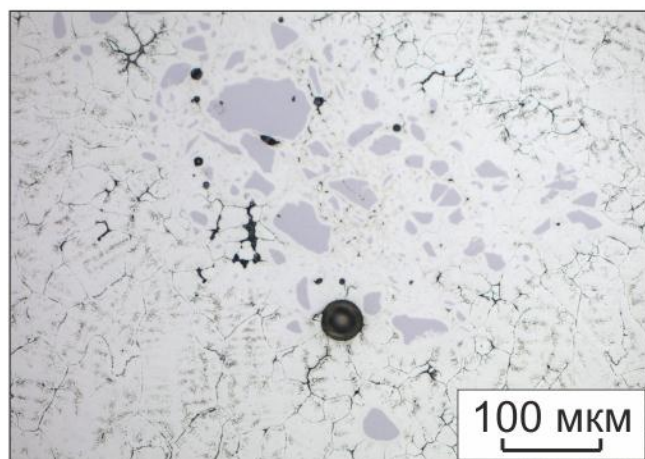
Структура слоев, наплавленных на токе 21 мА, имеет дефектное строение. В сплаве присутствует большое количество пор и нерастворившихся частиц тантала (рисунок 2.4 а, б). Увеличение тока на 1 мА способствует устранению пор в наплавленном слое, однако в матрице сплава все еще присутствует некоторое количество частиц тантала (рисунок 2.4 в, г). Слои, полученные на токе 23 и 24 мА, характеризуются бездефектным строением (рисунок 2.4 д, е). Разница между слоями, полученными на данных токах, заключается в химическом составе. Слой, сформированный на токе 23 мА, более легирован танталом и цирконием по сравнению с образцом, полученным на токе 24 мА, вследствие меньше глубины проплавления основного материала и соответственно меньшего разбавления титаном наплавленного слоя. Поскольку увеличение тока до 25 мА способствует еще большему проплавлению материала основы и, как результат, сильному разбавлению легированного слоя титаном, анализ данного образца не проводился. Таким образом, при однослойной электронно-лучевой наплавке порошков тантала и циркония на поверхность титановых заготовок в экспериментах использовался ток 23 мА.

### 2.4.3 Поиск режимов многослойной наплавки

С целью увеличения концентрации легирующих элементов в слое осуществлялась многопроходная электронно-лучевая наплавка.



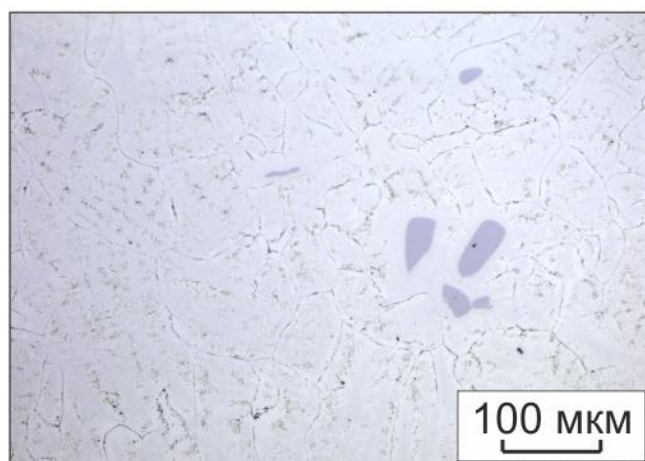
а



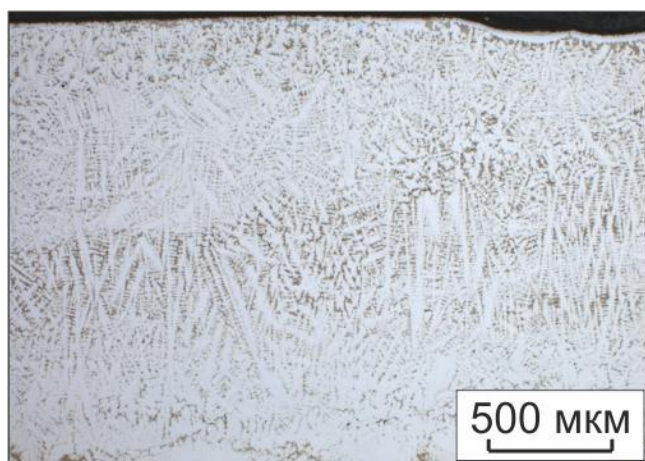
б



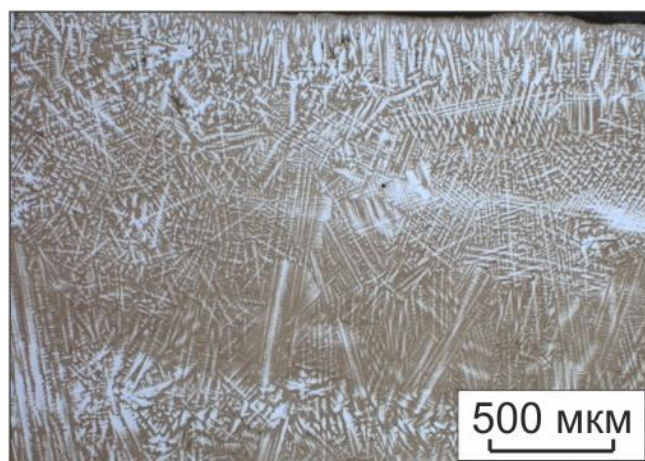
в



г



д



е

Рисунок 2.4 - Строение слоев, сформированных на различных токах:  
а, б - 21 мА; в, г - 22 мА; д - 23 мА; е - 24 мА

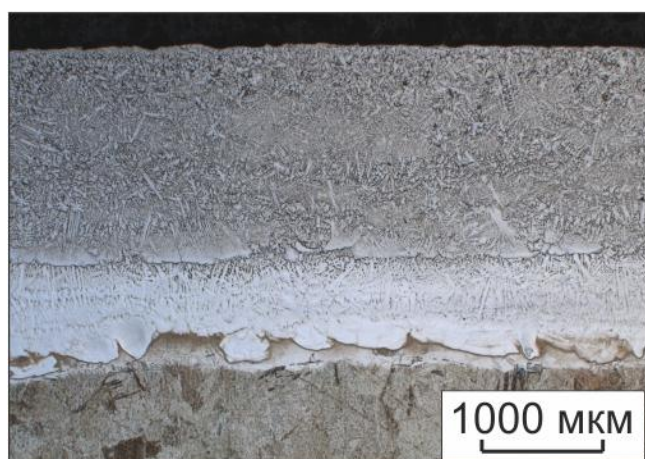
Многослойный материал получали последовательной наплавкой состава № 8 с максимальным содержанием тантала на поверхность титановой заготовки. Обработку проводили на оптимальном для однослойной наплавки токе – 23 мА. Качество наплавленных слоев оценивалось при помощи предварительного металлографического анализа.

При двухслойной электронно-лучевой наплавке *Ta-Zr* порошковой смеси формируется структура, в которой отсутствуют поры, трещины и частицы легирующих компонентов, как по сечению слоев, так и в зоне их сплавления (рисунок 2.5 а). Дефектное строение проявляется только при нанесении третьего слоя на поверхность двухслойного образца. В структуре 3-го слоя присутствует большое количество пор и нерастворившихся частиц тантала (рисунок 2.5 б, в). Увеличение тока пучка до 24 мА на третьем слое не способствует устранению дефектов в материале, а наоборот, приводит к образованию трещин (рисунок 2.5 г-е). В связи с этим получение качественного сплава на поверхности титановой заготовки с высокой концентрацией тантала и циркония возможно только при двухслойной электронно-лучевой наплавке.

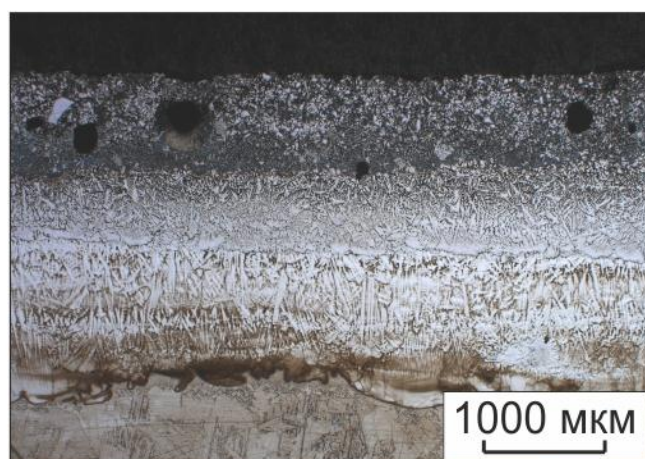
## **2.5 Исследование полученных материалов**

### **2.5.1 Методы исследования структуры сформированных материалов**

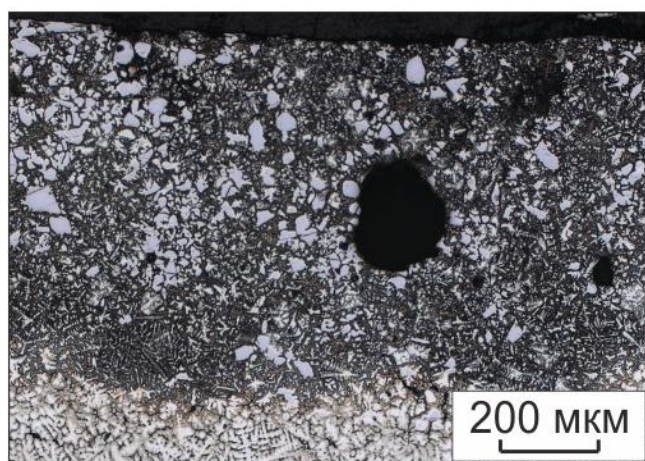
Структура материала в значительной мере определяет его физические, химические и механические свойства. По этой причине в диссертационной работе было уделено большое внимание анализу строения полученных материалов с использованием комплекса методик на различных масштабных уровнях. Исследование структуры поверхностно легированных слоев проводилось методами оптической и растровой электронной микроскопии. Изучение тонкого строения материалов осуществлялось при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав наплавленных материалов определялся методом рентгенофазового анализа.



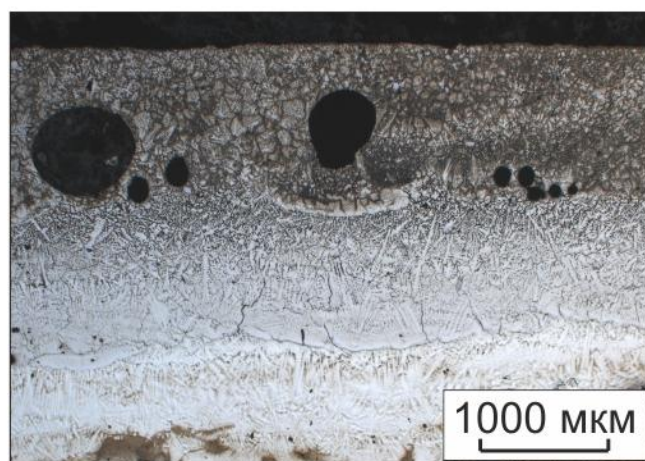
а



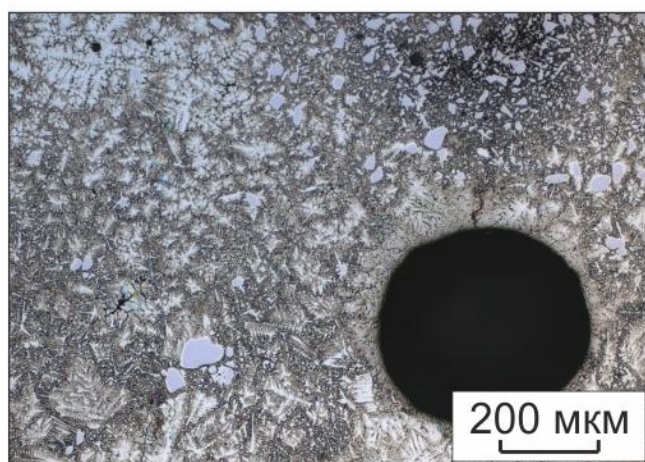
б



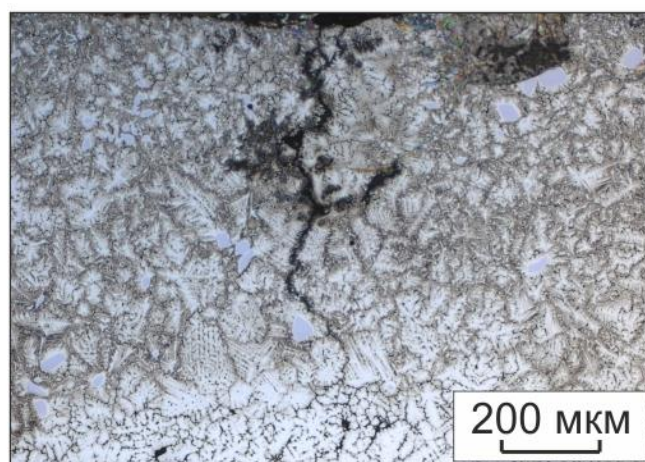
в



г



д



е

Рисунок 2.5 - Структура многослойных образцов: а - двухслойный материал; б, в - трехслойный материал, ток на 3-м слое 23 мА; г-е - трехслойный материал, ток на 3-м слое 24 мА

### **Оптическая микроскопия**

Металлографические исследования наплавленных слоев проводились на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. Микроскоп оборудован автоматической системой смены объективов и фильтров. Рабочий диапазон увеличений составляет от 25 до 1600 крат. Съемка изображений осуществлялась посредством камеры *AxioCam MRc5*.

Образцы для исследований готовились по стандартной методике. На подготовительном этапе поверхностно легированная пластина титана разрезалась на оборудовании *Struers Exotom-150* кругами 10S43 из карбида кремния в поперечном направлении с использованием охлаждающей жидкости при резке. Вырезанный образец запекался в термореактивную смолу на прессе *Buehler SimpliMet 1000*. Обработка поверхности шлифов осуществлялась с использованием шлифовально-полировального станка *Buehler EcoMet 250/300*. В процессе подготовки поверхность образцов последовательно шлифовалась на кругах *Carbimet 320 (P400)* и *Ultra Polcloth (9 мкм)*. На заключительной стадии шлифы полировались коллоидным раствором оксида кремния с размерами частиц менее 0,05 мкм. С целью ускорения процесса обработки в полировальный раствор добавлялся травитель для титановых сплавов и перекись водорода. На каждые 20 мл раствора оксида кремния приходилось 5 мл  $H_2O_2$  и 2,5 мл травителя (водный раствор 2 %  $HF$  + 6 %  $HNO_3$ ).

Структура материала выявлялась методом химического травления. Раствором служила смесь 40 %  $KOH$ , 30 %  $H_2O_2$  и  $H_2O$  взятых в соотношении реагентов 2:1:4 по объему. Смесь реагентов нагревалась до температуры 70-80 °С. Затем шлиф погружался в раствор, где выдерживался в течение 60 секунд [20].

### **Растровая электронная микроскопия**

Детальное исследование структурных особенностей наплавленных слоев, исследование поверхности разрушения материалов после механических испытаний, а также анализ коррозионных повреждений образцов испытанных в кипящих кислотах, проводился на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO50*

XVP. Съемка образцов осуществлялась в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов, при увеличениях от 50 до 30000 крат.

Для определения химического состава поверхностно легированных слоев микроскоп дополнительно оборудован энергодисперсионным анализатором X-АСТ (*Oxford Instruments*). Данный анализатор позволяет проводить количественный анализ всех элементов от *Be* до *Pu*.

### ***Просвечивающая электронная микроскопия***

Исследование тонкого строения наплавленных слоев проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа *FEI Tecnai G2 20 TWIN*. В качестве объектов исследования выступали тонкие фольги, сделанные из анализируемого материала. При приготовлении фольг на начальной стадии при помощи электроэрозионной резки из массивной заготовки вырезается диск диаметром 3 мм. Полученный диск механически утонялся до толщины  $\sim 100$  мкм. Затем заготовка устанавливалась на вращающийся столик станка *Gatan Dimple Grinder 656* где шлифовалась и полировалась до толщины  $\sim 10$  мкм. На заключительном этапе образец подвергался ионному травлению в установке *Gatan PIPS 659* до момента появления сквозного отверстия. Исследованию подвергались области, непосредственно прилегающие к сквозному отверстию. Данные области являются наиболее прозрачными для пучка электронов.

### ***Рентгенофазовый анализ***

Фазовый состав поверхностно легированных слоев определялся на  $\theta$ - $\theta$  дифрактометре *ARL X'TRA*. Регистрация дифракционных картин осуществлялась в *CuK $\alpha$*  излучении. Сканирование исследуемой поверхности проводилось в пошаговом режиме со временем накопления сигнала  $t = 1$  с на точку и шагом  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ . Анализ рентгенограмм осуществлялся с использованием базы данных *ICDD PDF-4*.

Образцами в исследовании служили пластины размером 30x20x1 мм вырезанные из поверхностно легированного слоя. Анализируемый материал последо-

вательно шлифовался с использованием абразивной бумаги и алмазных паст. Полировку поверхности образцов проводили на оксиде хрома.

### **2.5.2 Анализ содержания кислорода и азота в наплавленных слоях**

Реализация метода электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере может приводить к насыщению наносимого материала компонентами воздуха – азотом и кислородом [161; 162]. По этой причине в работе было уделено внимание определению количества газов, растворенных в поверхностных слоях. Оценка содержания кислорода и азота осуществлялась при помощи прибора *LECO TC-600*. Материалом сравнения служил титан ВТ1-0. Исследование проводилось на образцах размером 4x4x1 мм вырезанных из наплавленного слоя с использованием электроэрозионного станка *Sodick AG400L*.

Сущность метода определения концентрации газов заключалась в следующем. Подготовленные пластины устанавливались в графитовый тигель, находящийся в печи анализатора. Затем производился нагрев материала выше температуры плавления. В процессе плавления растворенный в металле кислород за счет конвекции контактировал со стенками графитового тигля, где связывался в соединение  $CO$ , азот из атомарного состояния переходил в молекулярное  $N_2$ . Образующиеся газы уносились потоком гелия из печи, где впоследствии анализировались. Количество кислорода определялось инфракрасной абсорбцией молекулами  $CO$ . Количество азота фиксировалось при помощи высокочувствительной ячейки теплопроводности.

### **2.5.3 Исследование механических свойств поверхностных слоев**

Одной из основных задач диссертационной работы было определение механических свойств наплавленных материалов. В связи с этим был проведен комплекс механических испытаний, позволяющий установить такие эксплуатационные свойства как прочность, адгезию к основе, ударную вязкость, твердость раз-

работанных материалов и уровень износостойкости в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы. При испытаниях свойства наплавленных слоёв сопоставлялись со свойствами основы.

### ***ДюрOMETрические испытания***

Микротвердость наплавленных слоев оценивалась на отполированных поперечных шлифах с использованием полуавтоматического микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD*. В качестве индентора выступала четырехгранная алмазная пирамида. Дорожки уколов наносились в направлении от приповерхностной зоны наплавленного слоя вглубь титановой основы. Каждая дорожка содержала по 20 уколов. Расстояние между соседними отпечатками составило 200 мкм. Нагрузка на алмазный индентор была равна 0,98 Н. Измерения уровня микротвердости каждого образца осуществлялись пять раз. Расстояние между соседними дорожками превышало 200 мкм.

### ***Прочностные испытания***

Испытания по определению прочности разработанных материалов проводились с использованием универсального измерительного комплекса *Instron 3369*. Образцами в эксперименте служили пластины толщиной 1 мм, вырезанные из наплавленного слоя методом электроискровой резки. Размеры пластин составили 50x10 мм. В процессе испытания фиксировались кривые растяжения, по которым рассчитывался предел прочности материалов ( $\sigma_B$ ).

### ***Испытания на ударный изгиб***

Испытание на ударный изгиб проводилось в соответствии с ГОСТ 9454-78 «Металлы. Методы испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатных и повышенных температурах» [163] на маятниковом копре *Metrocom*. Эксперимент проводился на образцах 50x10x10 мм вырезанных из пластин поверхностно легированного титана в поперечном направлении. V – образный концентратор наносился перпендикулярно наплавленному слою, как показано на схеме (рисунок 2.6).



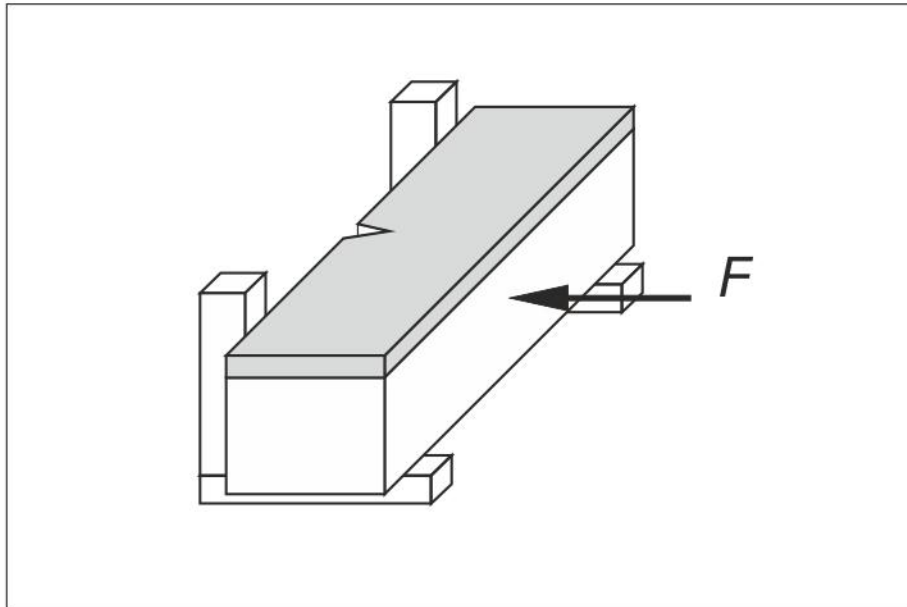


Рисунок 2.6 - Схема нагружения образцов при испытании материалов на ударный изгиб

Расстояние между опорами было 40 мм. В процессе испытания фиксировалась энергия разрушения материала при динамическом воздействии. Определение уровня ударной вязкости производилось в соответствии с формулой 2.1

$$KCV = \frac{K}{S_0}, \text{ Дж/см}^2 \quad (2.1)$$

где  $K$  – работа удара, Дж;

$S_0$  – начальная площадь сечения образца в месте концентратора,  $\text{см}^2$ .

### ***Испытания на прочность соединения наплавленных слоев с основой***

С целью определения уровня прочности сцепления наплавленного слоя с титановой основой проводились адгезионные испытания. Эксперименты выполнялись на универсальном измерительном комплексе *Instron 3369* по схеме, приведенной на рисунке 2.7. Образцами служили поверхностно легированные пластины размером 15x15x12 мм в центральной части которых со стороны наплавленного материала вырезалось глухое отверстие на глубину превышающую толщину слоя. С противоположной стороны образца было выполнено соосно кольцевое отверстие большего диаметра. Растяжение зоны сплавления достигалось приложением усилия к дну глухого отверстия в направлении, обеспечивающем возникновение растягивающего усилия в зоне сплавления покрытия с основой. В процессе испытания фиксировалось напряжение, при котором происходил отрыв поверхностного слоя.

### ***Испытания на износ в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива***

С целью определения уровня износостойкости наплавленных материалов проводились испытания в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива – ГОСТ 23.208-79 [164]. Материалы испытывались по схеме, приведенной на рисунке 2.8. Образцами в эксперименте служили титановые пластины после поверхностного электронно-лучевого легирования размером 30x30x10 мм.

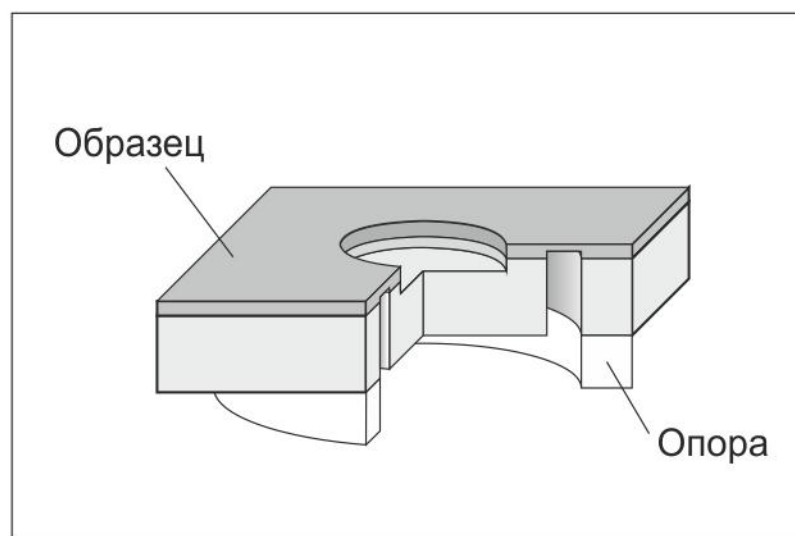
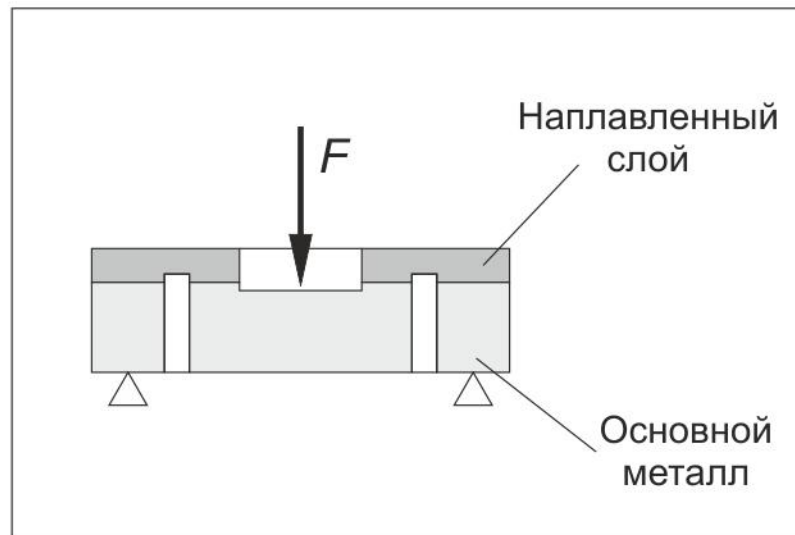


Рисунок 2.7 - Схема адгезионных испытаний

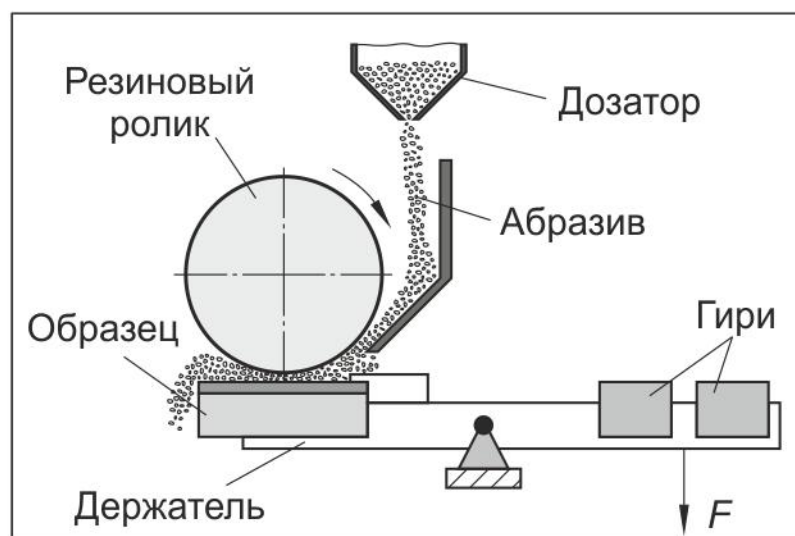


Рисунок 2.8 - Схема испытаний материалов в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива

В качестве эталонного материала выступал образец из технически чистого титана того же размера. Перед испытанием образец фиксировался в держатель прижимающий поверхность исследуемого материала к резиновому ролику диаметром 50 мм. С противоположной стороны держателя устанавливались гири, обеспечивающие суммарное усилие на рычаг 44 Н. Абразивным материалом служил кварцевый песок с размером зерен не более 200 мкм. Песок по трубопроводу подавался в зону сопряжения фрикционных поверхностей при помощи дозатора. Частота вращения ролика была 60 об/мин. Количество циклов вращения составило 600. Проводилось пять измерений с общим путем трения 471 м.

Относительную износостойкость материалов рассчитывалась по формуле 2.2

$$K_{и} = \frac{g_{э} \cdot \rho_{и} \cdot N_{и}}{g_{и} \cdot \rho_{э} \cdot N_{э}}, \quad (2.2)$$

где  $g_{э}$  и  $g_{и}$  – среднеарифметическое значение потери массы эталонных и исследуемых материалов;

$\rho_{э}$  и  $\rho_{и}$  – плотность эталонного и исследуемого материала;

$N_{э}$  и  $N_{и}$  – количество оборотов ролика при испытании эталонного и исследуемого материала.

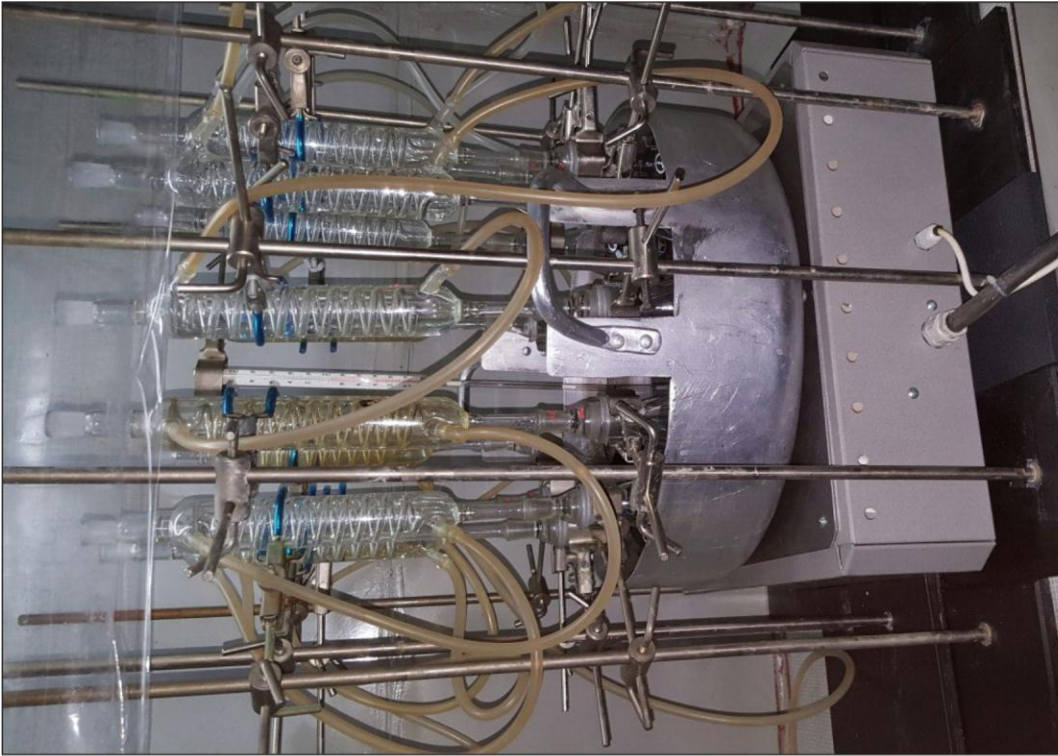
## 2.6 Испытания на коррозионную стойкость

Испытания по определению коррозионной стойкости проводились в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования» [165]. Коррозионная стойкость материала оценивалась весовым методом. Образцами в эксперименте выступали пластины сечением 30x20 мм и толщиной 1 мм. Пластины вырезались из наплавленного материала методом электроискровой резки из средней части слоя. В случае двухслойной наплавки образец для испытаний вырезался из слоя, сформированного за последний проход. Затем поверхность образцов шлифовалась с использованием абразивной бумаги размерностью 1000 *grit*. Для фиксации пластин в коррозионном растворе в верхней части сверлилось отверстие диаметром 1,4 мм. После механической обработки образцы промывались в ацетоне, суши-

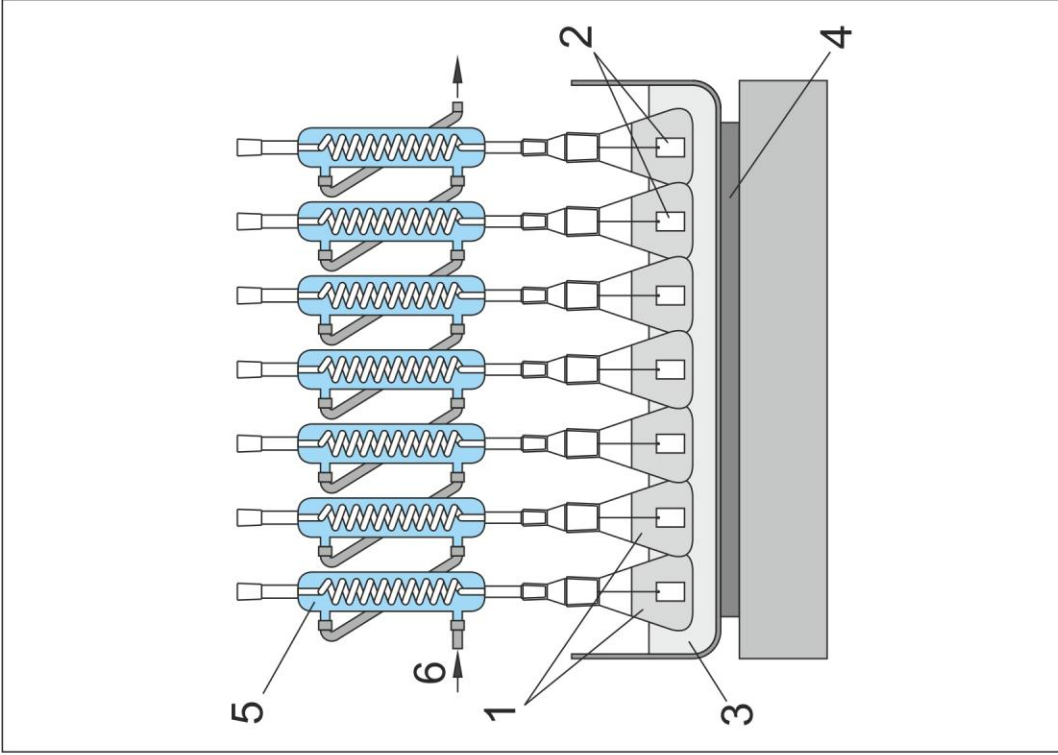
лись в потоке горячего воздуха и взвешивались на весах *AND GR-300* с точностью до 0,0001 г. Измерение габаритных размеров осуществлялось при помощи инструментального микроскопа *Nikon MM-400* с точностью до 0,01 мм. Образцами сравнения служили пластины технически чистого титана ВТ1-0, тантала и циркония, подготовленные аналогичным образом. Поскольку эксперимент проводился в кипящих растворах сильных кислот, то для фиксации образцов в растворе использовались нити на основе политетрафторэтилена, обладающего высокой инертностью к данным средам.

Для корректной оценки уровня коррозионной стойкости всех образцов был специально собран испытательный стенд (рисунок 2.9). Стенд включал в себя электрическую нагревательную поверхность ЭТП 3,0/6,5-3,2/200, цилиндрическую емкость диаметром 45 см заполненную минеральным маслом и 11 комплектов штативов. Цилиндрическая емкость устанавливалась соосно на круглую нагревательную поверхность, с целью обеспечения равномерного теплового потока в радиальном направлении при конвекции масла. Штативы располагались по периметру нагревательной плиты. В нижний держатель каждого штатива устанавливалась 250 мл колба с агрессивным раствором. Верхний держатель фиксировал обратный холодильник. Соединение между колбой и холодильником осуществлялось посредством стеклянного перехода. Затем происходила корректировка положения колб таким образом, чтобы все колбы располагались по кругу, были погружены в минеральное масло на одинаковую величину и не соприкасались друг с другом. Температура масла контролировалась термометром, установленным рядом с колбой.

Агрессивной средой в эксперименте служили кипящие растворы азотной, соляной и серной кислот. Концентрации растворов и температуры кипения представлены в таблице 2.5. Интервалы воздействия агрессивных сред выбирались исходя из условия, чтобы потеря массы образцов надежно измерялась. Испытание однослойных и двухслойных образцов в кипящей азотной кислоте проводились в течение 120 часов. Каждые 24 часа осуществлялся контроль потери массы и замена агрессивного раствора на свежий.



а



б

Рисунок 2.9 - Испытательный стенд по определению коррозионной стойкости материалов в кипящих кислотах:  
 а - общий вид; б - схема: 1 - колба с агрессивным раствором; 2 - испытуемый материал; 3 - емкость с минеральным маслом; 4 - нагревательная поверхность; 5 - обратный холодильник; 6 - вода, охлаждающая холодильник

Таблица 2.5 – Температура кипения водных растворов азотной, серной и соляной кислоты различной концентрации

Агрессивная среда	Концентрация раствора, %	Температура кипения, °С
Азотная кислота	65	120
Соляная кислота	5	102
	10	103
	20	108
	30	90
Серная кислота	5	101
	10	102
	20	104
	30	108
	40	114

Оценка уровня коррозионной стойкости однослойных образцов в кипящих растворах соляной и серной кислот проводилась в течение 50 минут. Изменение массы материала фиксировалось каждые 10 минут. Продолжительность испытаний в кипящих кислотах двухслойных образцов была 5 часов. Контроль потери массы осуществлялся каждый час. Перед каждым взвешиванием исследуемый материал освобождался от нити, последовательно промывался в дистиллированной воде и ацетоне. Затем образцы сушились в потоке горячего воздуха и взвешивались. Скорость коррозии материалов рассчитывалась по формуле 2.3 [166; 168]

$$V = \frac{(m_0 - m_1) \cdot 8,76}{S \cdot t \cdot \rho}, \text{ мм/год} \quad (2.3)$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса образца до и после испытания, г;

$S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;

$t$  – время испытания, ч;

$\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;

8,76 – коэффициент учитывающий количество часов в году, а также размерность каждого параметра формулы.

### **3 СТРОЕНИЕ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА VT1-0**

Под воздействием электронного пучка поверхность материала нагревается на глубину примерно 1 мм до температуры плавления за короткий промежуток времени. Проплавление на большую глубину – примерно до 2 мм происходит за счёт теплопроводности. После высокоэнергетического воздействия переплавленный металл остывает за счет отвода тепла в холодную основу. В результате создаются условия для неравновесного охлаждения поверхностного слоя и формирования в нем ряда метастабильных фаз ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  и  $\beta$ -Ti), обладающих различными свойствами. По этой причине одной из основных задач диссертационной работы было исследование фазового состава и структурных особенностей наплавленных слоев. В качестве методов исследования использовался рентгенофазовый анализ, оптическая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, а также микрорентгеноспектральный анализ.

#### **3.1 Химический состав поверхностно легированных танталом и цирконием слоев**

Химический состав наплавленных слоев определялся методом микрорентгеноспектрального анализа (EDX) на растровом электронном микроскопе с использованием приставки *INCA X-Act (Oxford Instruments)*. Для обеспечения надёжности результатов накопление спектра осуществлялось с большой площади. Образцами выступали отполированные металлографические шлифы, выполненные из поперечного сечения. Результаты измерений приведены в таблице 3.1.



Таблица 3.1 – Концентрация легирующих элементов в порошковой насыпке и поверхностно легированном слое

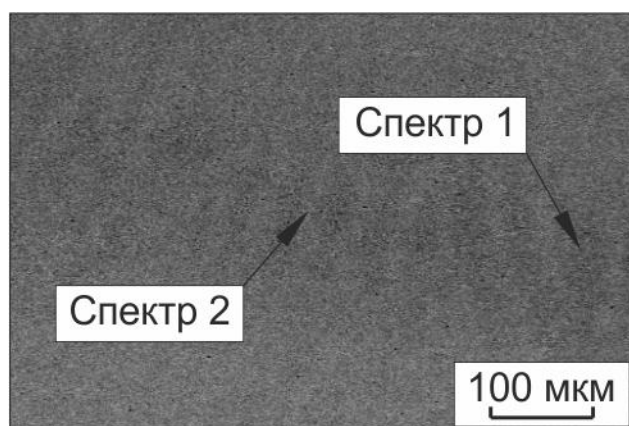
Маркировка образцов	Весовая доля порошков в исходной насыпке, вес. %			Химический состав слоев после наплавки					
				вес. %			ат. %		
	<i>Ta</i>	<i>Zr</i>	Флюс	<i>Ta</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>Ta</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>
35 <i>Zr</i>	-	59	41	-	34,9	65,1	-	22	78
4 <i>Ta</i> -28 <i>Zr</i>	7,3	53,6	39,1	4,1	28,2	67,7	1,3	17,6	81,1
8 <i>Ta</i> -25 <i>Zr</i>	14,6	48,2	37,2	8,2	25,2	66,6	2,6	16	81,4
12 <i>Ta</i> -23 <i>Zr</i>	21,9	42,7	35,4	12,4	23,1	64,5	4	15	81
17 <i>Ta</i> -20 <i>Zr</i>	29,2	37,3	33,5	17	19,7	63,3	5,8	13,5	80,7
22 <i>Ta</i> -18 <i>Zr</i>	36,4	31,9	31,7	22,1	17,7	60,2	7,7	12,6	79,7
26 <i>Ta</i> -15 <i>Zr</i>	43,7	26,4	29,9	25,8	14,7	59,5	9,3	10,7	80
31 <i>Ta</i> -12 <i>Zr</i>	51	21	28	31,4	11,7	56,9	11,5	8,8	79,9
48 <i>Ta</i> -20 <i>Zr</i> (2 слоя)	51	21	28	48,4	19,8	31,8	23	19	58

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что электронно-лучевая наплавка *Ta-Zr* порошковой смеси позволяет сформировать слои с различным соотношением тантала к цирконию при близкой суммарной степени легирования. Концентрация легирующих элементов в слое изменялась в пределах от 31 % *Ta* и 12 % *Zr* до 4 % *Ta* и 28 % *Zr* (здесь и далее по тексту указаны весовые %). Кроме того, был также наплавлен образец, порошковая насыпка которого содержала цирконий и флюс. Концентрация циркония в таком слое была 35 %. Следует отметить, что содержание легирующих элементов в порошковой насыпке и сформированном слое отличается. Это связано с тем, что в процессе высокоэнергетического воздействия плавится не только помещённый на поверхность порошковый слой, но и поверхность титановой заготовки. В результате происходит разбавление титаном тантал-циркониевой смеси.

С целью увеличения концентрации легирующих элементов в поверхностном слое была реализована двухпроходная электронно-лучевая наплавка. В качестве материала основы при наплавке второго слоя выступал образец с максимальным содержанием тантала  $31Ta-12Zr$  в наплавленном за первый проход слое. Состав насыпки второго слоя был 51 %  $Ta$ , 21 %  $Zr$  и 28 % флюса. Повышение концентрации достигалось за счет того, что в процессе обработки порошковый материал переплавлялся вместе с уже сформированным слоем. При этом содержание легирующих элементов в наплавленном материале увеличилось до 48 %  $Ta$  и 20 %  $Zr$ .

Суммарная концентрация тантала и циркония при однократной наплавке принимает наибольшее значение в слое  $31Ta-12Zr$  и составляет 43 %. В работах, проведенных ранее, при однократной наплавке систем  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  наибольшая концентрация легирующих элементов была 22,4 и 35,5 % соответственно [150; 159]. Использование циркония в качестве смачивающего компонента позволяет увеличить суммарную концентрацию легирующих элементов в поверхностном слое, как указывалось в пункте 1.8.4. Для слоя, сформированного за два прохода электронного луча ( $48Ta-20Zr$ ) суммарный процент легирования ( $Ta+Zr$ ) достигает значение 68 %. В то время, как на системе  $Ti-Ta$  при повторной наплавке концентрация тантала в 2 раза ниже и составляет только 32 % [152].

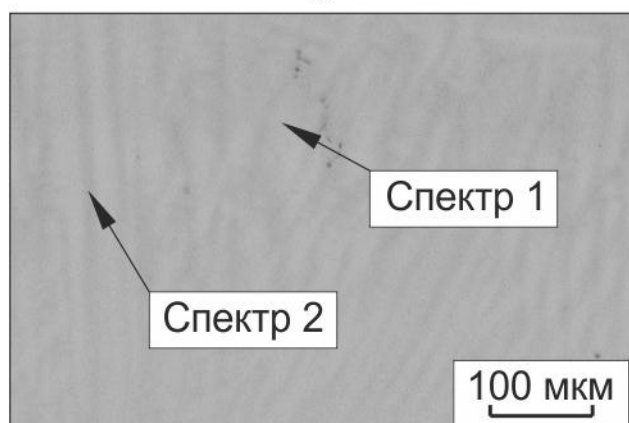
Проведенные ранее исследования на системах  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  свидетельствуют о наличии дендритной ликвации в слоях, сформированных электронным лучом [150; 152; 169-171]. Данное явление также характерно для  $Ti-Ta-Zr$  слоев [160; 172-176]. На это указывает присутствие явного контраста на снимках, полученных с поверхности нетравленных шлифов в режиме обратно отраженных электронов. Измерение химического состава локальных микрообъемов показало, что светлые участки, соответствующие ветвям дендритов, более обогащены танталом (рисунок 3.1 а-з), в то время как в междендритном пространстве наблюдается повышенное содержания титана и циркония. Максимальное различие в химическом составе по легирующим элементам в ветвях дендритов и междендритном пространстве для однослойных материалов не превышает 7 % (рисунок 3.1 г). Для двухслойного образца различие в составе может достигать 16 % (рисунок 3.1 ж, з).



а

№	Содержание, %	
	Zr	Ti
Спектр 1	34	66
Спектр 2	37	63

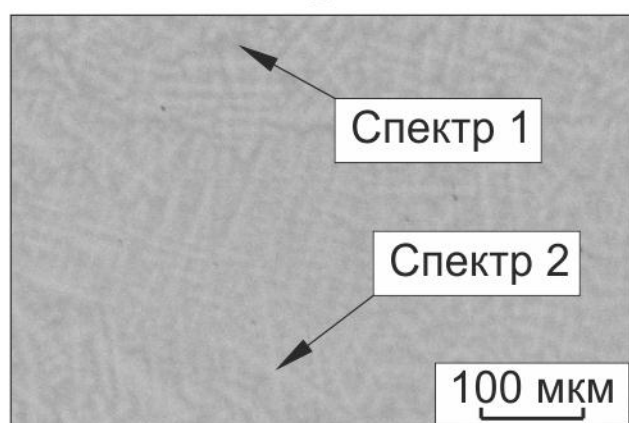
б



в

№	Содержание, %		
	Ta	Zr	Ti
Спектр 1	24	16	60
Спектр 2	17	21	62

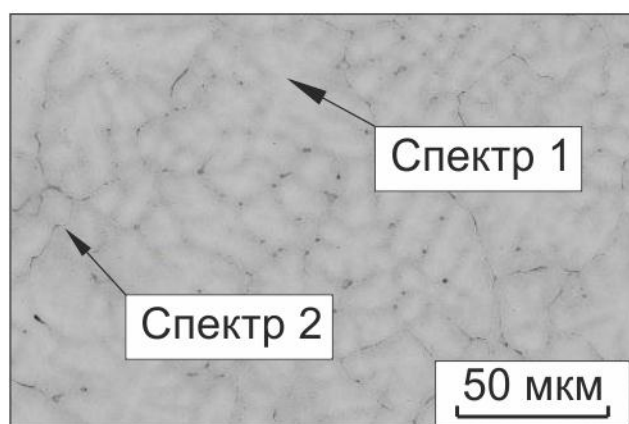
г



д

№	Содержание, %		
	Ta	Zr	Ti
Спектр 1	26	12	62
Спектр 2	32	10	58

е



ж

№	Содержание, %		
	Ta	Zr	Ti
Спектр 1	57	15	28
Спектр 2	41	24	35

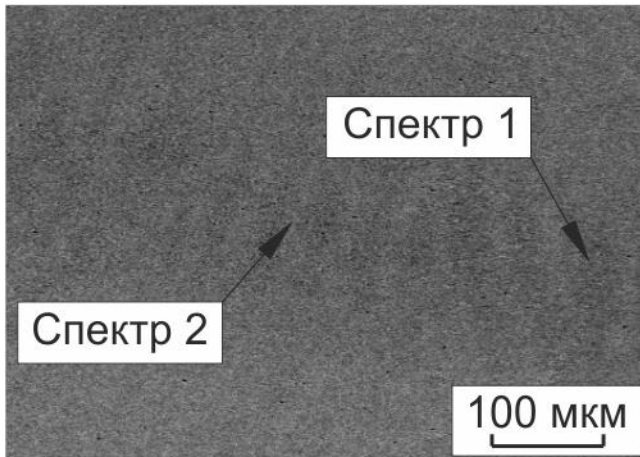
з

Рисунок 3.1 - Химический состав локальных микрообъемов, *Ti-Ta-Zr* слоев:  
 а, б -  $8Ta-25Zr$ ; в, г -  $26Ta-15Zr$ ; д, е -  $31Ta-12Zr$ ; ж, з -  $48Ta-20Zr$

Наличие дендритной ликвации в наплавленном слое объясняется большой разницей в температурах плавления компонентов, входящих в состав сплава. В процессе кристаллизации, в первую очередь, зарождаются кристаллы, обогащенные танталом, при этом раствор обедняется тугоплавким компонентом. Таким образом, после завершения процесса кристаллизации формируется структура, которая характеризуется повышенной концентрацией тантала в ветвях дендритов, в сравнении с междендритным пространством.

Следует отметить, что для слоя, полученного наплавкой только порошка циркония, также наблюдается дендритная ликвация, несмотря на сопоставимую температуру плавления компонентов сплава (рисунок 3.2 а, б). В данном случае ветви дендритов были обогащены цирконием, а междендритное пространство характеризовалось повышенным содержанием титана.

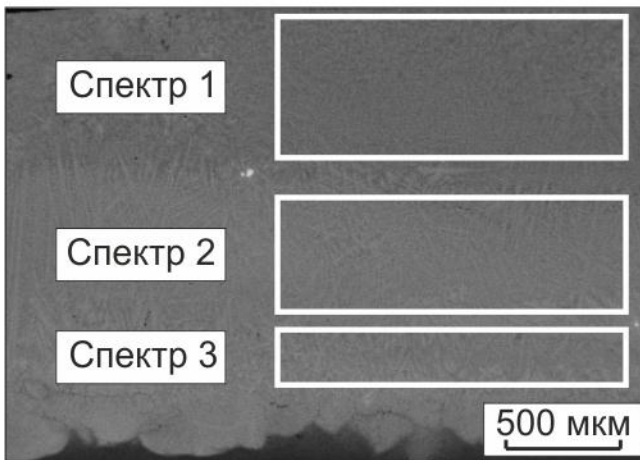
Кроме того, некоторое различие в химическом составе наблюдается между различными частями поверхностно легированных слоев. Наиболее явно это проявляется для однопроходного образца с максимальной концентрацией тантала  $31Ta-12Zr$ . Химический состав, измеренный с приповерхностной зоны, показал, что содержание легирующих элементов в данной области составило 29 %  $Ta$  и 11 %  $Zr$  – спектр 1 (рисунок 3.2 в, г), в то время как концентрация тантала и циркония в центральной части слоя была 33 %  $Ta$  и 13 %  $Zr$  (спектр 2). Наибольшее содержание легирующих элементов зафиксировано в зоне сплавления слоя с титановой основой (спектр 3). Весовая доля тантала и циркония в данной области составила 34 и 13 % соответственно. Увеличение концентрации легирующих элементов от приповерхностной зоны к зоне сплавления можно объяснить большой разницей в плотности вводимых компонентов, в результате которой более тяжелые элементы в процессе наплавки оседают на дно ванны расплава. Однако, наблюдающаяся разница в концентрациях на различных глубинах зоны наплавки относительно невелика.



а

№	Содержание, %	
	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>
Спектр 1	34	66
Спектр 2	37	63

б



в

№	Содержание, %		
	<i>Ta</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>
Спектр 1	29	11	60
Спектр 2	33	13	54
Спектр 3	34	13	53

г

Рисунок 3.2 - Химический состав: а, б - локальных микрообъемов поверхностно легированного слоя, содержащего  $^{35}\text{Zr}$ ; в, г - в различных частях слоя  $^{31}\text{Ta}$ - $^{12}\text{Zr}$

Как указывалось в разделе 1.8.4 и 2.4.1, с целью исключения насыщения поверхности переплавленного металла газами атмосферы в процессе и после высокоэнергетического воздействия в исходную порошковую смесь вводятся флюсы. Расплавленные флюсы за счет низкой плотности всплывают на поверхность материала и образуют шлаковую корку, исключая последующий контакт с компонентами воздуха. Однако в работах [161; 162] отмечалось, что приповерхностная зона наплавленного слоя все же в некоторой степени насыщается газами атмосферы. Для выяснения возможного проникновения атмосферных газов во всю толщу наплавленного слоя было проведено специальное исследование. Согласно [5] наиболее сильное влияние на свойства титана оказывает содержание кислорода и азота. В связи с этим в работе проводилась оценка количества газов в наплавленных слоях и в титановой основе.

Количественный анализ кислорода и азота осуществлялся на однослойном образце с максимальным содержанием тантала  $31Ta-12Zr$  при помощи прибора *LECO TC-600*. В соответствии с методикой измерений, анализу подвергались по 3-4 кусочка материала, вырезанные из разных частей наплавленного слоя для большей достоверности результата. Содержание растворенных газов в наплавленном слое определялось как среднее по проведенным измерениям. Материалом сравнения выступал образец, изготовленный из заготовки до наплавки (титана VT1-0). Результаты измерений представлены в таблице 3.2. Наплавленный слой  $31Ta-12Zr$  характеризовался повышенной концентрацией кислорода в материале, которая была равна 0,328 %. При этом содержание азота в сплаве напротив было ниже, чем у образца сравнения и составило 0,0122 %.

Увеличение концентрации кислорода в наплавленном слое является следствием более высокого сродства циркония к данному газу по сравнению с титаном и танталом. Согласно [83] цирконий начинает поглощать кислород уже при температуре 180 °С. При более высоких температурах 450 – 800 °С интенсивность поглощения значительно увеличивается. В то время, как для титана и тантала активное взаимодействие с газом начинается только при температурах выше 600 и 500 °С соответственно [53; 177]. Несмотря на повышенное содержание кислорода

в слое, содержание азота в нём, напротив, ниже. С точки зрения негативного влияния на свойства титана, азот оказывает более сильное воздействие, чем кислород [5; 7].

Таблица 3.2 – Концентрация кислорода и азота в слое  $31Ta-12Zr$  и технически чистом титане ВТ1-0

Материал	Концентрация кислорода, %	Концентрация азота, %
Титан ВТ1-0	0,245	0,0168
Слой $31Ta-12Zr$	0,328	0,0122

### 3.2 Рентгенофазовый анализ $Ti-Ta-Zr$ слоев

#### 3.2.1 Рентгенофазовый анализ однослойных материалов

Определение фазового состава наплавленных слоев проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра *ARL X'TRA*. Для исследования были взяты образцы с максимальной концентрацией тантала и циркония в слое  $31Ta-12Zr$  и  $35Zr$ , а также 2 образца имеющих промежуточные концентрации легирующих элементов  $22Ta-18Zr$  и  $8Ta-25Zr$ . Поскольку тантал является  $\beta$ -стабилизатором, при анализе фазового состава слоев рационально использовать коэффициент  $\beta$ -стабилизации ( $K_\beta$ ). Такой подход позволяет сопоставить строение титановых сплавов, легированных различными  $\beta$ -стабилизаторами, имеющими одинаковый  $K_\beta$  с результатом, полученным другими авторами.

Коэффициент  $K_\beta$  для  $8Ta-25Zr$  и  $22Ta-18Zr$  равен 0,18 и 0,49 соответственно.  $K_\beta$  сплава с максимальным содержанием тантала  $31Ta-12Zr$  составляет 0,69. Формула для расчета  $K_\beta$ , взятая из [9; 21], приведена в пункте 1.2.2. Коэффициент  $\beta$ -стабилизации для образца  $35Zr$  равен нулю, так как сплав не содержит  $\beta$ -стабилизирующих элементов. Следует отметить, что во всех случаях  $K_\beta$  меньше 1.

Согласно [159] сплавы подобного состава при ускоренном охлаждении будут представлены  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\beta$ -фазами титана.

Дифракционные картины снимали в  $CuK\alpha$  излучении. Полученные результаты представлены на рисунке 3.3. Анализ рентгенограмм образца  $35Zr$  сформированного электронно-лучевой наплавкой только порошков циркония свидетельствует об формировании в слое  $\alpha'$ -фазы титана. Данная фаза представляет искаженную гексагональную кристаллическую решетку с близкими параметрами к равновесному  $\alpha$ -титану [9]. Частичная замена циркония на тантал в исходной порошковой насыпке не приводит к значительным структурным изменениям.

Фазовый анализ образца  $8Ta-25Zr$  ( $K_\beta = 0,18$ ) также показал наличие  $\alpha'-Ti$  в наплавленном слое. Следует отметить, что в работах [150; 159] при наплавке слоев системы  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  на образцах с коэффициентом  $K_\beta = 0,18$  и  $0,09$  кроме  $\alpha'$ -фазы титана фиксировались пики  $\beta$ -фазы. Авторы работы это связывали с локальной химической неоднородностью, обусловленной дендритной ликвацией. Поскольку в данной работе при равном коэффициенте  $\beta$ -стабилизации не наблюдаются высокотемпературная модификация титана, можно предположить, что наплавка тантала в присутствии порошка циркония способствует образованию более однородного поверхностного сплава. Это также подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа, приведенного в пункте 3.1 который показал, что ликвация тантала в слое не превышает 2 % (рисунок 3.1 а, б).

Увеличение концентрации тантала до 22 % и снижение содержания циркония до 18 % приводит к появлению на рентгенограмме пиков  $\beta$ -фазы, представленной объемноцентрированной кристаллической решеткой ( $K_\beta = 0,49$ ). При этом все рефлексы в сплаве для  $\alpha'$ -фазы сохраняются. Дальнейшее изменение соотношения легирующих компонентов в сторону больших концентраций тантала ( $31Ta-12Zr$ ) способствует появлению слабых пиков  $\alpha''$ -фазы, представленной орторомбической решеткой ( $K_\beta = 0,69$ ). Фазовый состав для образца  $31Ta-12Zr$  хорошо согласуется с данными, полученными на сплаве с 8 %  $Ta$  + 16 %  $Nb$ , сформированном электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу и имеющим близкий коэффициент  $K_\beta = 0,62$  [159].



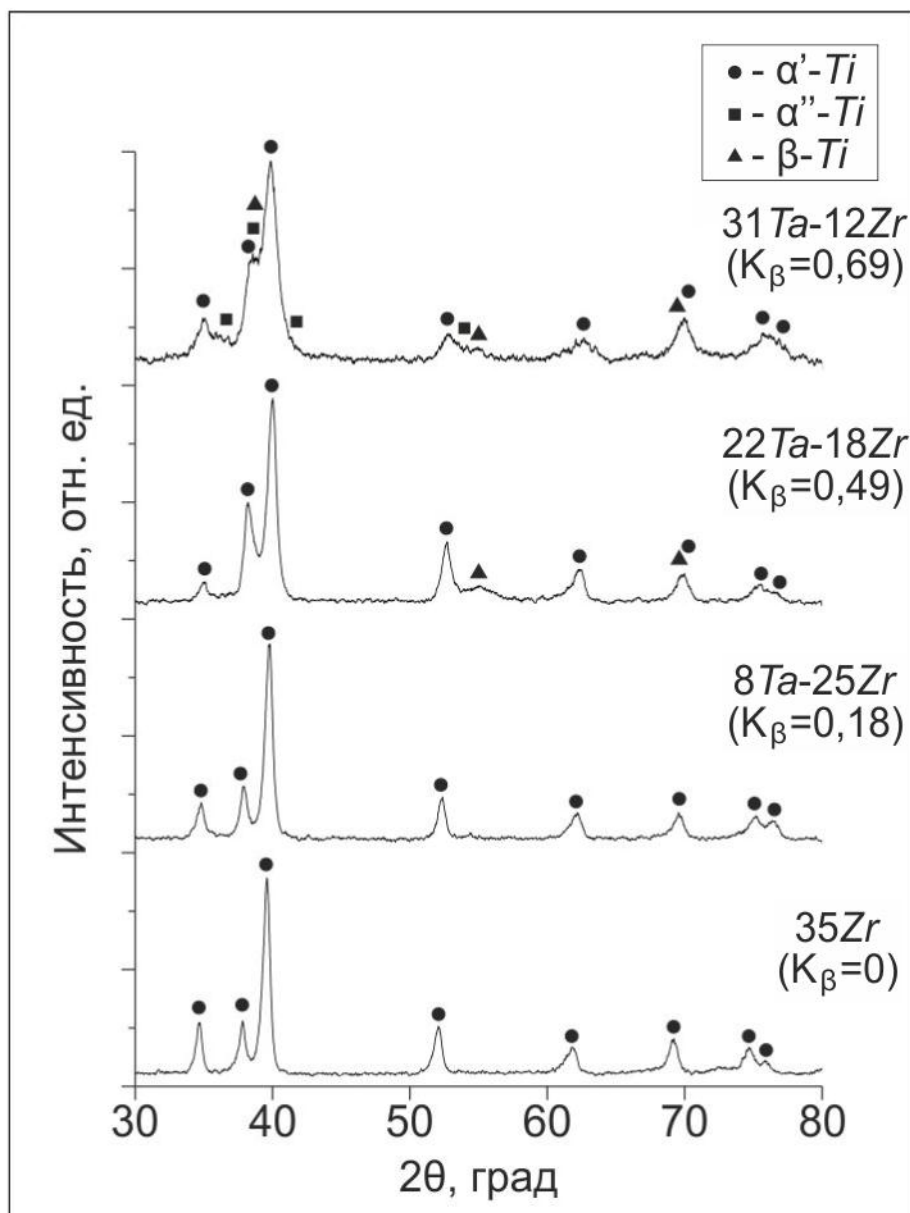


Рисунок 3.3 - Рентгенограммы слоев с различным содержанием тантала и циркония в поверхностном сплаве

Одновременное присутствие двух закаленных фаз титана  $\alpha'$  и  $\alpha''$  в образцах с максимальным содержанием тантала объясняется наличием ликвации в наплавленных слоях, которая может достигать 6-7 % (пункт 3.1). В результате менее легированные танталом области в процессе охлаждения испытывают превращение  $\beta \rightarrow \alpha'$ , в то время как области с повышенным содержанием тантала превращаются по механизму  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

Анализ рентгенограмм всех образцов свидетельствует об отличии интенсивности экспериментальных пиков от интенсивности пиков, характерных для материала со случайным распределением ориентировок. Перераспределение интенсивности связано с формированием в слоях текстуры, которая является типичной для процесса первичной кристаллизации [178]. Кроме того, на дифракционных картинах наблюдается значительное увеличение ширины пиков. Предположительно данный факт связан с локальной неоднородностью по химическому составу, что приводит к изменению параметров решетки твердого раствора в пределах одного зерна.

### 3.2.2 Рентгенофазовый анализ двухслойного материала

Наплавка второго слоя с максимальной концентрацией тантала в порошковой насыпке на образец  $31Ta-12Zr$  обеспечивает повышение содержания легирующих элементов в поверхностном материале до 48 %  $Ta$  и 20 %  $Zr$ . При таком содержании легирующих элементов коэффициент  $\beta$ -стабилизации составляет 1,07. Согласно метастабильной диаграмме в структуре сплава с  $K_\beta > 1$  после ускоренного охлаждения должна фиксироваться  $\beta$ -фаза при комнатной температуре. Данный факт подтверждается рентгенофазовым анализом второго слоя. На дифрактограмме присутствуют только пики высокотемпературной  $\beta$ -фазы (рисунок 3.4).

Следует отметить, что несмотря на высокую ликвацию тантала в слое, наплавленном за второй проход, пиков других фаз не зафиксировано. Неоднородность по химическому составу в слое изменяться в пределах 41...57 %  $Ta$  (пункт 3.1). При этом коэффициент  $\beta$ -стабилизации принимает значения 0,91...1,27.

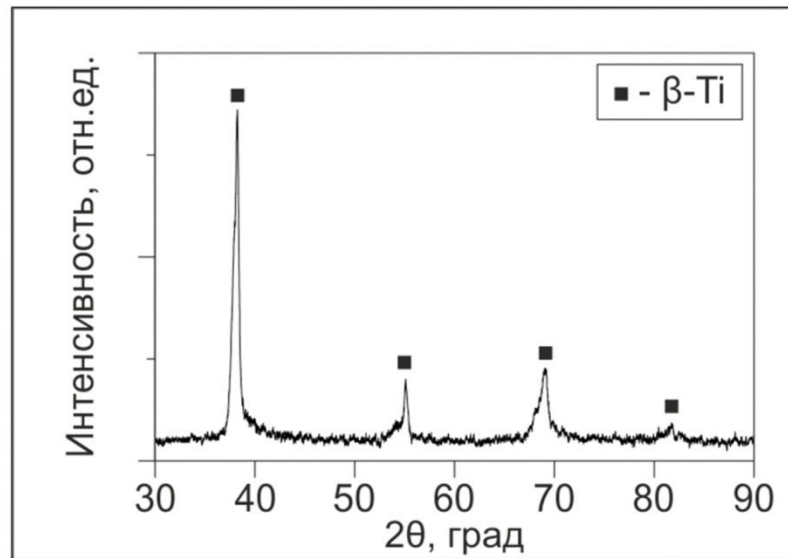


Рисунок 3.4 - Рентгенограмма второго слоя двукратно наплавленного образца

В таком случае участки с минимальной концентрацией тантала ( $K_{\beta} = 0,91$ ) при охлаждении должны испытывать превращения  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Однако в строении сплава закаленной  $\alpha''$  фазы не обнаружено. Это связано с природой превращения *Ti-Ta-Zr* сплавов в которых при концентрации тантала ~ 50 % добавка циркония оказывают  $\beta$ -стабилизирующий эффект [102]. В то же время, легирование титана только цирконием практически не влияет на полиморфизм.

### **3.3 Структурные исследования слоев, сформированных наплавкой *Ta-Zr* порошковой смеси**

#### **3.3.1 Однослойная наплавка тантала и циркония на титан ВТ1-0**

Исследование структурных особенностей наплавленных слоев проводилось с использованием методов оптической и растровой электронной микроскопии. Электронно-лучевая наплавка *Ta-Zr* порошковой смеси на поверхность титановых заготовок способствует формированию однородного слоя толщиной 1,9...2,3 мм. Полученные материалы характеризуются бездефектным строением, в котором отсутствуют поры, трещины и нерастворившиеся частицы легирующих элементов. Бездефектное строение также наблюдается в зоне сплавления слоя с титановой основой, в которой не зафиксировано пор и отслоений.

Поперечное сечение поверхностно легированных заготовок имеет градиентное строение и представлено 3 зонами: зона наплавленного слоя, зона термического влияния и основного металла (рисунок 3.5). Зона термического влияния в основном характеризуется крупнозернистым строением со средним размером зерна  $\alpha$ -фазы титана ~ 400 мкм. По мере удаления от зоны сплавления дисперсность структурных составляющих постепенно увеличивается. При переходе в основной металл размер зерна становится равным величине 40 мкм, что совпадает с размером зерна основы до наплавки (пункт 2.1). Толщина зоны термического влияния образцов при увеличении концентрации тантала в слое снижается с 4,7 до 4,1 мм.

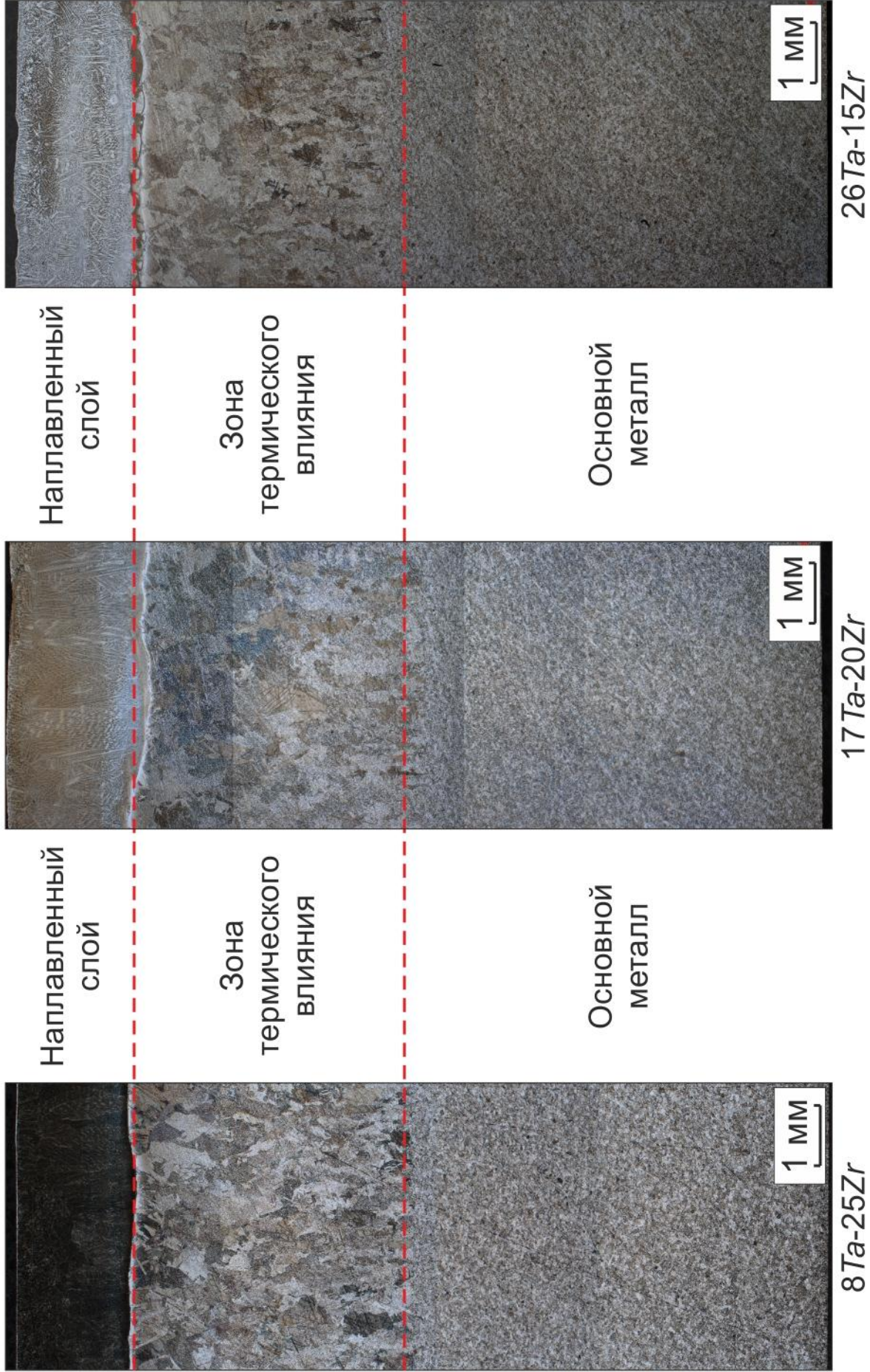


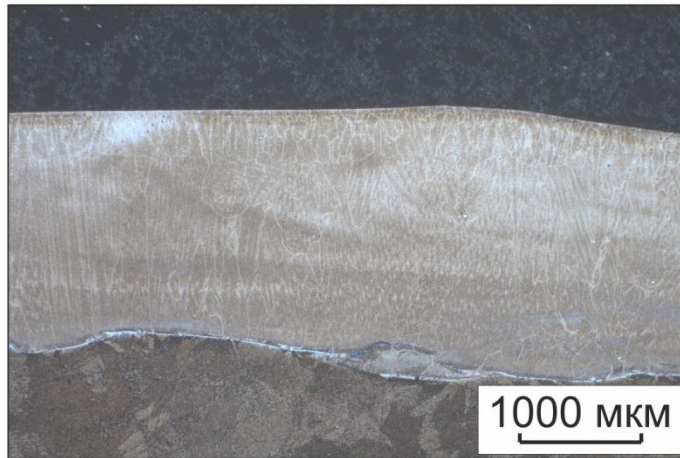
Рисунок 3.5 - Поперечное сечение титановой заготовки, поверхностно легированных танталом и цирконием различной концентрации

Формирование грубокристаллической структуры является следствием нагрева данной зоны в процессе электронно-лучевой обработки выше температуры рекристаллизации, что приводит к значительному росту зерна. Результаты металлографических исследований полученных материалов приведены на рисунках 3.6-3.7. Общий вид наплавленных слоев представлен на рисунках 3.6 а-в. Морфология поверхностных сплавов характеризуется преимущественно дендритным строением (рисунок 3.7 а-в).

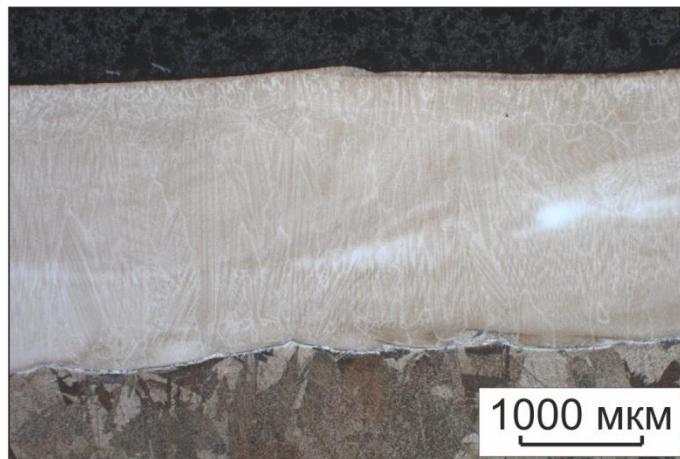
Дендритные кристаллы растут в направлении от зоны сплавления титана с наплавленным слоем в сторону поверхности наплавленного материала. На фоне дендритов при травлении выявляются границы бывших зерен  $\beta$ -фазы, имеющих вытянутую форму (рисунок 3.7 а, б). В приповерхностной зоне слоя наблюдается мелкозернистое строение. Размеры зерен коррелируют с размерами дендритных кристаллов (рисунок 3.7 в).

Мелкозернистое строение в приповерхностной зоне и формирование зерен вытянутой формы в основной части слоя можно объяснить следующим образом. После прохода электронного луча поверхность переплавленного металла находится в жидком состоянии и контактирует с воздушной атмосферой с более низкой температурой. В результате чего возникает градиент температур, и тепло отводится через приповерхностную зону расплава. Это приводит к переохлаждению данной зоны и зарождению большого количества центров кристаллизации, которые впоследствии образуют мелкозернистый слой металла на поверхности расплава.

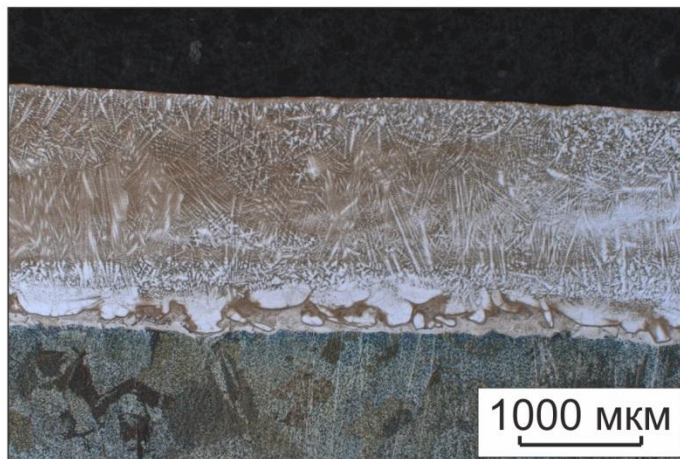
Одновременно с этим протекают активные процессы теплообмена между жидким металлом и материалом основы. При этом на границе начинают зарождаться кристаллы, которые растут в направлении, противоположном направлению отвода тепла (от границы в сторону поверхности). Образующиеся зерна имеют вытянутое строение. Следует также учесть, что приповерхностная область расплава на толщину примерно 100 мкм поглощает некоторое количество кислорода, что может сказаться на формировании мелкозернистого слоя металла на поверхности расплава.



а

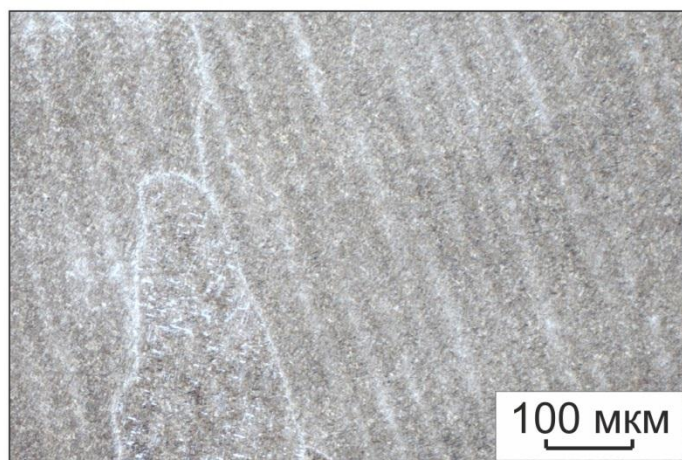


б

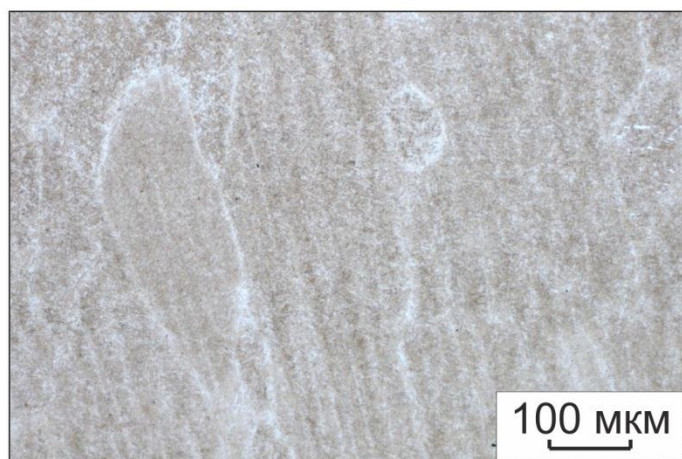


в

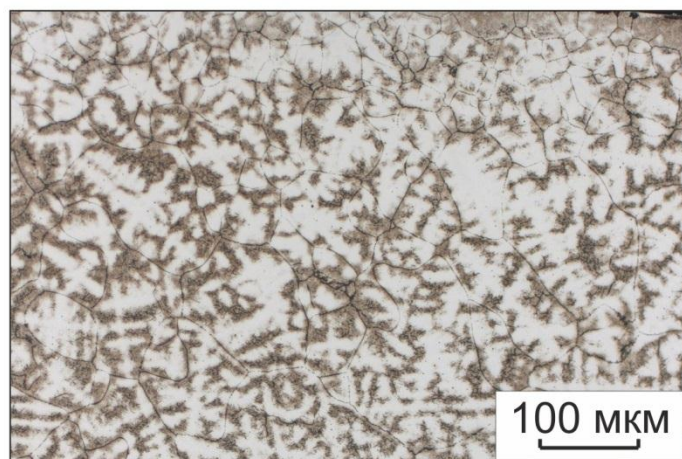
Рисунок 3.6 - Строение поверхностно легированных танталом и цирконием слоев: а -  $4Ta-28Zr$ ; б -  $12Ta-23Zr$ ; в -  $31Ta-12Zr$



а



б



в

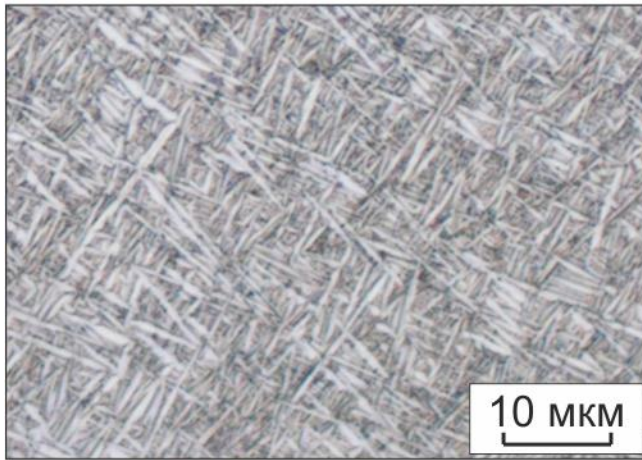
Рисунок 3.7 - Строение поверхностно легированных танталом и цирконием слоев: а -  $4Ta-28Zr$ ; б -  $22Ta-18Zr$ ; в -  $31Ta-12Zr$



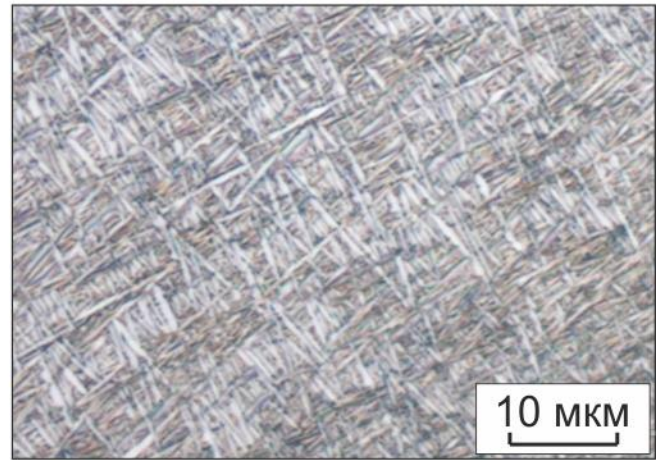
Исследование материалов при больших увеличениях показало, что наплавленные слои имеют структуру пластинчатого типа (рисунок 3.8 а, б). Подобная структура возникает при закалке титановых сплавов из  $\beta$ -области. В условия охлаждения и оттока тепла в толщу заготовки скорость охлаждения может быть не очень высокой, но достаточной для фиксации закаленных фаз  $\alpha'$ ( $\alpha''$ )-фазы титана. Следует отметить, что с увеличением концентрации тантала и снижением содержания циркония в сплаве дисперсность пластин увеличивается (рисунок 3.8 в-е).

Для слоев состава  $35Zr$ ,  $4Ta-28Zr$  и  $8Ta-25Zr$  длина пластин закаленной фазы составляют в среднем  $\sim 13$  мкм. Изменение соотношения легирующих элементов в сторону большей концентрации тантала приводит к уменьшению размеров отдельных пластин до  $\sim 8$  мкм ( $17Ta-20Zr$ ,  $22Ta-18Zr$ ). Наиболее дисперсное строение зафиксировано на слоях с наибольшим содержанием тантала ( $26Ta-15Zr$ ,  $31Ta-12Zr$ ). Длина пластин в таком случае была равна величине  $\sim 5$  мкм. Следует отметить, что толщину пластин  $\alpha'$ ( $\alpha''$ )-фазы методами оптической и растровой электронной микроскопии установить корректно не удастся (менее 1 мкм).

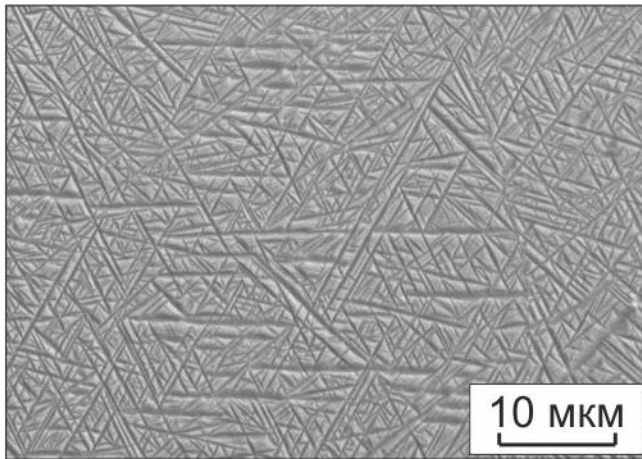
Изменение дисперсности структурных составляющих при увеличении концентрации тантала и снижении содержания циркония в слоях объясняется влиянием легирующих компонентов на полиморфное  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращение. Так как тантал относится к  $\beta$ -стабилизирующим элементам, то постепенное введение его в сплав приводит к расширению области существования  $\beta$ -титана и снижению температуры фазового превращения  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ . В связи с этим при охлаждении сплавов с повышенным содержанием тантала превращения будут начинаться позже по сравнению с низколегированными сплавами, что приведет к образованию более дисперсных мартенситных фаз. Наличие циркония в поверхностных сплавах слабо влияет на температуру полиморфного превращения. Согласно [57, 81], значительное снижение температуры фазовых переходов достигается только при концентрации циркония  $\sim 65$  %, что выходит за пределы диапазона концентраций, исследуемых в работе.



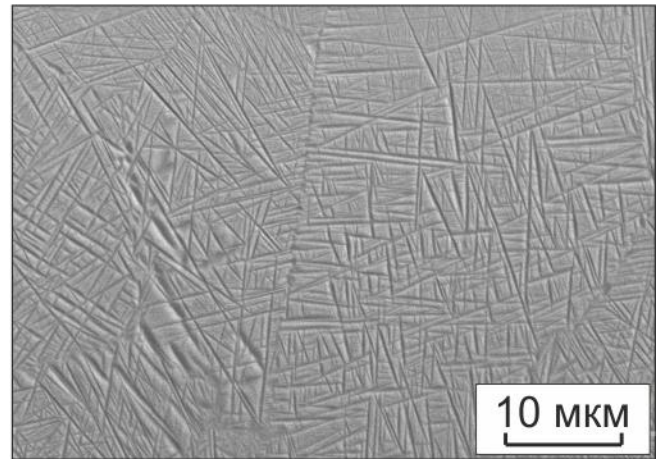
а



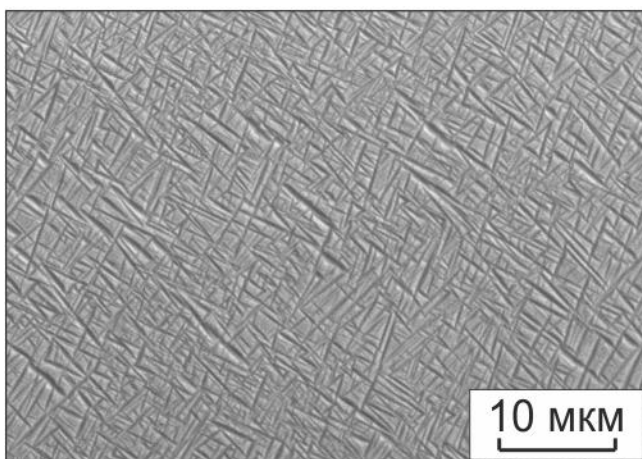
б



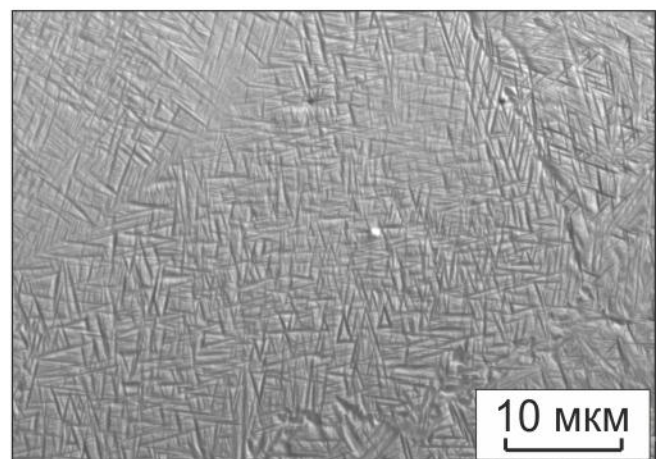
в



г



д



е

Рисунок 3.8 - Пластинчатое строение наплавленных слоев: а -  $4Ta-28Zr$ ;  
б -  $22Ta-18Zr$ ; в -  $35Zr$ ; г -  $17Ta-20Zr$ ; е -  $26Ta-15Zr$

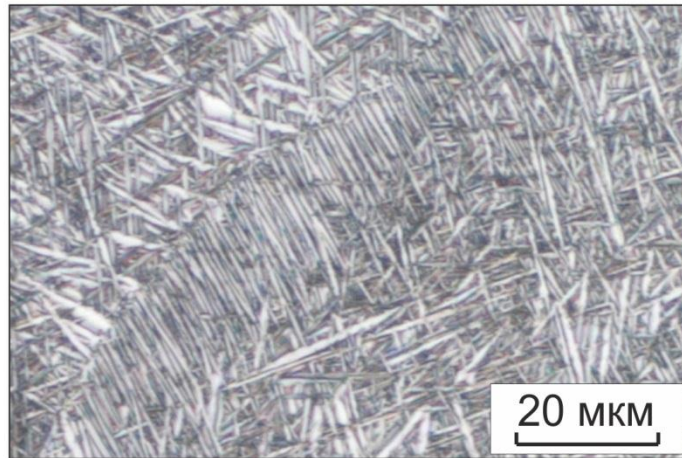
В значительном числе образцов по границам бывших зерен  $\beta$ -фазы формируются вдоль них пакеты параллельных пластин (рисунок 3.9 а-в). Пакеты пластин растут от границы зерна к центру. Наибольший размер пластин фиксируется на слоях состава  $35Zr$ ,  $4Ta-28Zr$  и  $8Ta-25Zr$ . Их длина не превышает 20 мкм (рисунок 3.9 а, б). Для поверхностных сплавов  $12Ta-23Zr$ ,  $17Ta-20Zr$ ,  $22Ta-18Zr$  длина приграничных пластин была не более 15 мкм (рисунок 3.9 в). На образцах  $26Ta-15Zr$ ,  $31Ta-12Zr$  данный тип строения вдоль границ зерен методами оптической микроскопии практически не идентифицируется.

Наличие подобного типа структуры вдоль границ зерен указывает на реализацию диффузионных процессов в начальный момент охлаждения сплава. На границе происходит зарождение пакетов пластинок  $\alpha$ -фазы, которые окружены высокотемпературной  $\beta$ -фазой титана. Затем пакеты пластин начинают расти в направлении от границы к центру зерна. Однако, вследствие ускоренного охлаждения основная часть зерна  $\beta$ -фазы испытывает превращение по бездиффузионному механизму с образованием мартенситных фаз титана -  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ), которые препятствуют дальнейшему росту пакетов. Следует также отметить, что с увеличением концентрации тантала происходит уменьшение размеров пакетов, которые уже при 26...31 %  $Ta$  совсем не образуются вдоль границ. Это связано со снижением температуры превращения за счет стабилизации  $\beta$ -фазы титана танталом и времени не хватает для реализации диффузионных механизмов.

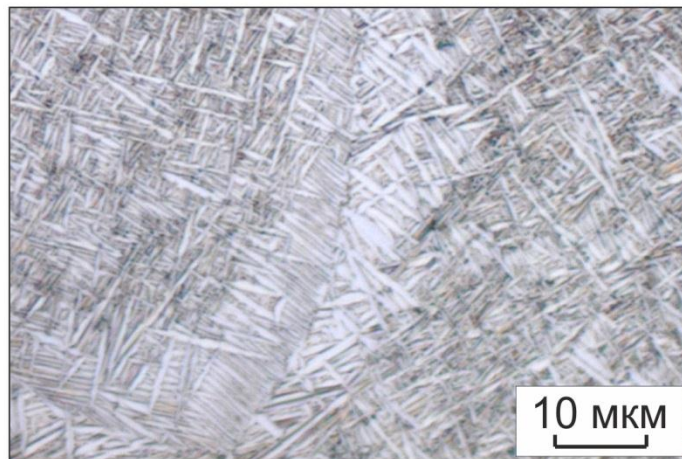
Зона сплавления поверхностно легированных слоев с титановой основой также представлена структурой пластинчатого типа, формирующейся со стороны основы (рисунок 3.10 а-в). Однако, образующиеся пластины имеют более грубое строение по сравнению со структурой внутри наплавленных слоев.

### **3.3.2 Двухслойная наплавка тантала и циркония на титан ВТ1-0**

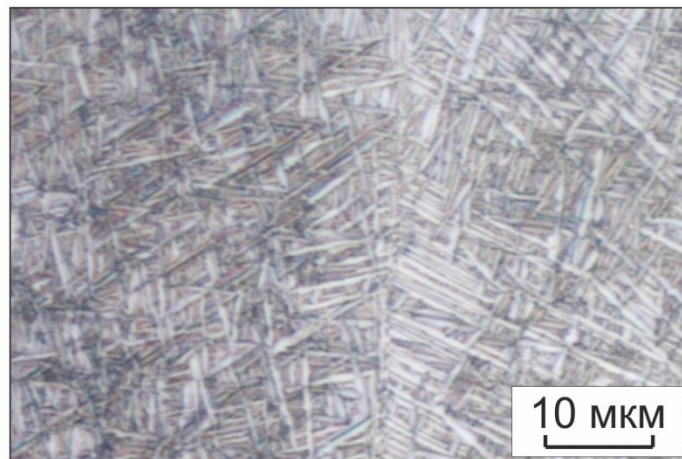
Электронно-лучевая наплавка второго слоя (образец  $48Ta-20Zr$ ) на поверхность однослойного материала не приводит к изменениям в строении биметаллического композита. Поперечное сечение материала также представлено 3 зонами: зона наплавленного слоя, зона термического влияния и основного металла (рисунок 3.11).



а

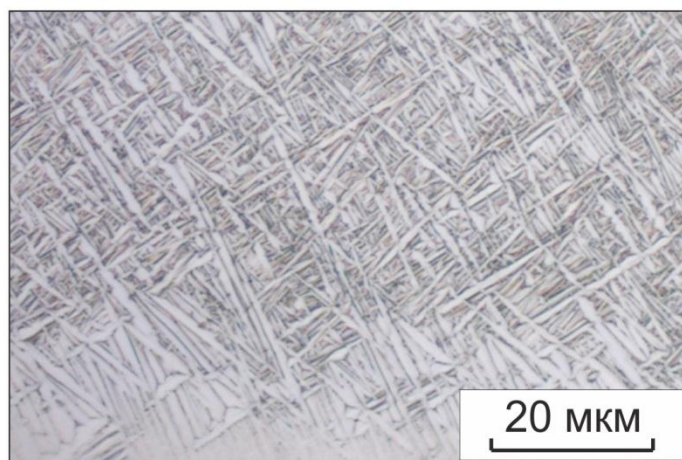


б

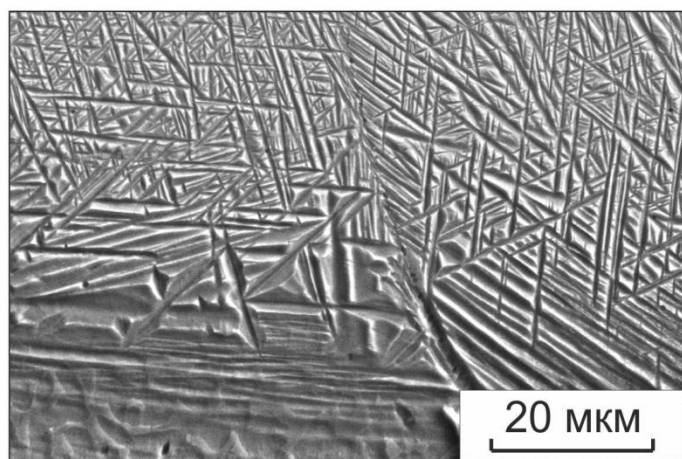


в

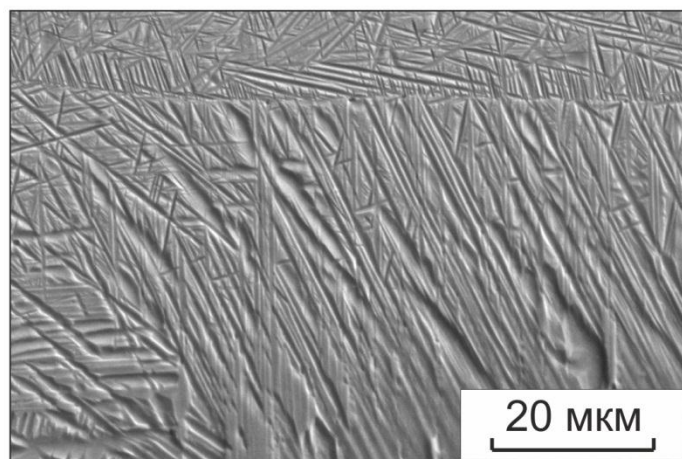
Рисунок 3.9 - Пакетное строение пластин вдоль границ зерен: а -  $4Ta-28Zr$ ;  
б -  $12Ta-23Zr$ ; в -  $22Ta-18Zr$



а



б



в

Рисунок 3.10 - Грубопластинчатое строение зоны сплавления титана с поверхностным слоем: а -  $4Ta-28Zr$ ; б -  $35Zr$ ; в -  $22Ta-18Zr$



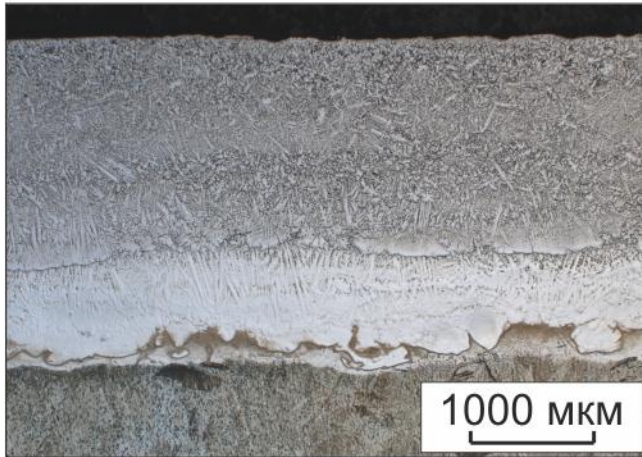
Рисунок 3.11 - Поперечное сечение титановой заготовки с двукратно наплавленным слоем

Толщина зоны термического влияния составляла 4,4 мм. Суммарная толщина наплавленных слоев была 2,4 мм. Из этой величины 1,7 мм приходилось на второй слой и 0,7 мм на оставшуюся часть первого слоя. Зона сплавления слоев друг с другом характеризовалась бездефектным строением, в котором не зафиксировано нерастворившихся частиц легирующих компонентов, трещин, отслоений и пор (рисунок 3.12 а, б). Кроме того, граница между первым и вторым слоем представлена практически прямой линией без значительных завихрений характерных при сплавлении первого слоя с титановой основой (рисунок 3.5 в).

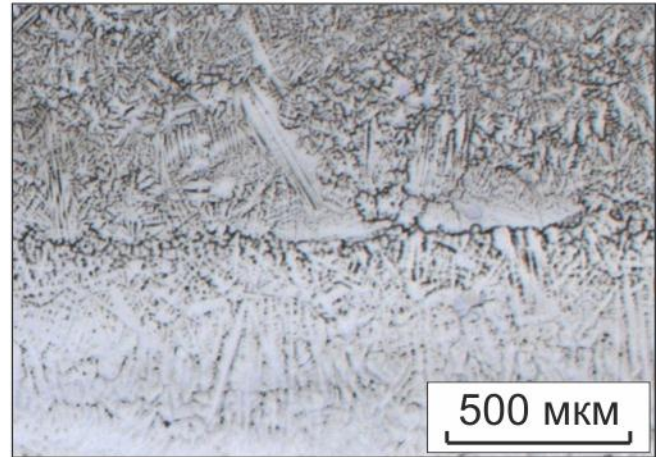
Металлографические исследования слоя, сформированного за первый проход, свидетельствует о том, что строение материала при повторном нагреве электронным лучом практически не изменяется. Структура слоя характеризуется пластинчатым строением на фоне дендритных кристаллов (рисунок 3.12 в). Отличие заключается только в активном развитии рекристаллизационных процессов, которые сопровождаются образованием зерен, имеющих полиэдрическое строение (рисунок 3.12 г).

Структура слоя, полученного за второй проход электронного луча приведена на рисунке 3.13 а, б. Слой имеет однородное строение. В нём отсутствуют дефекты в виде пор и трещин. Морфология сплава характеризуется преимущественно дендритной структурой (рисунок 3.13 а). Дендритные кристаллы растут одинаково в различных направлениях, в отличие от однослойных материалов, где главные оси дендритов параллельны друг другу. При больших увеличениях в пределах отдельных  $\beta$ -зерен наблюдаются элементы дислокационной структуры (рисунок 3.13 б). Дислокации образуют субзеренные построения и выявляются в виде последовательно соединенных ямок.

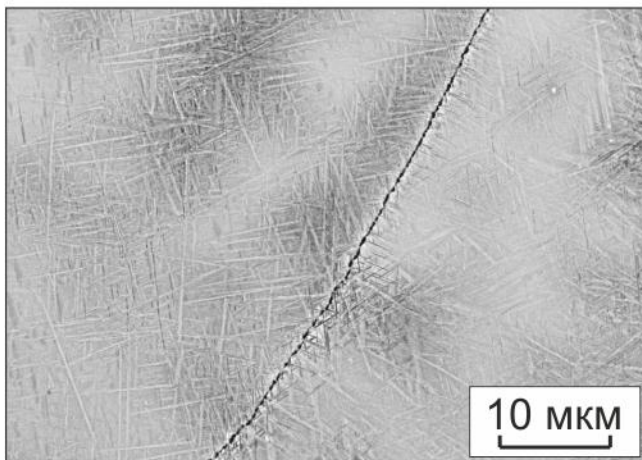
Следует отметить, что наплавка второго слоя осуществлялась по тем же режимам, что и первого. При этом, несмотря на наличие более тугоплавкой основы, содержащей 31 % *Ta* и 12 % *Zr* во втором слое, не зафиксировано нерастворившихся частиц тантала. Данный факт можно объяснить более высоким тепловым сопротивлением материала за счет наличия первого слоя. В результате чего тепло менее интенсивно отводится через заготовку и переплавленный металл дольше находится в нагретом состоянии.



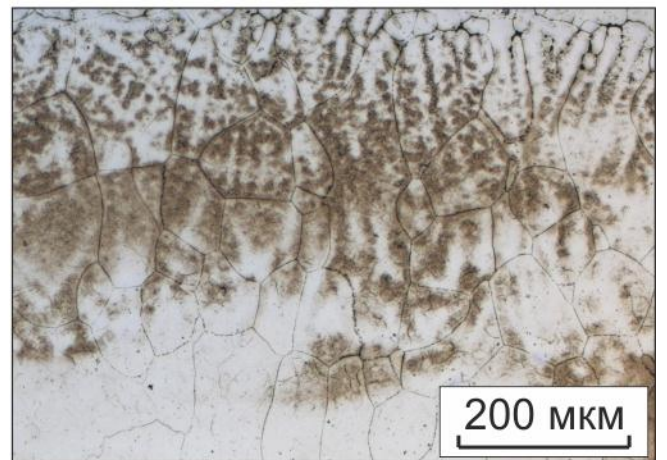
а



б



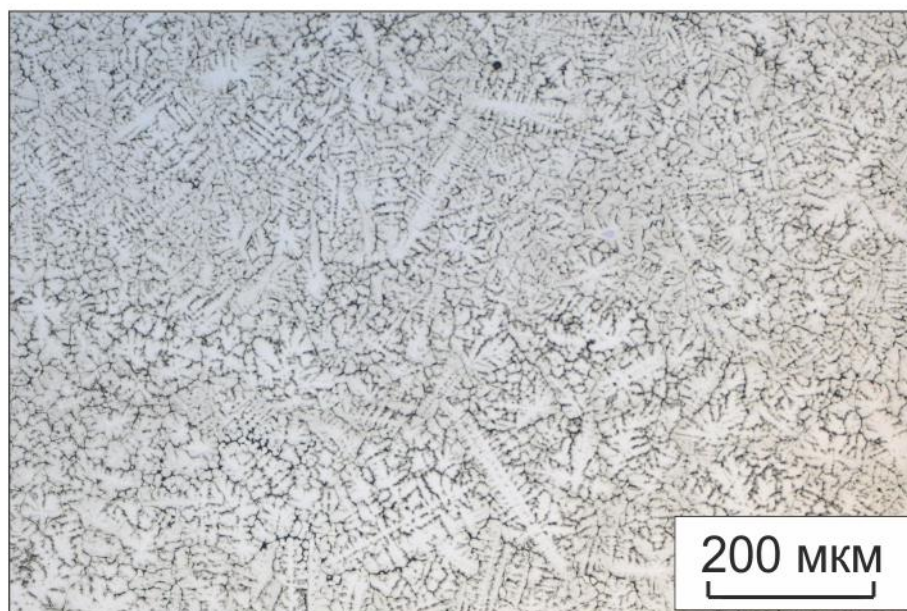
в



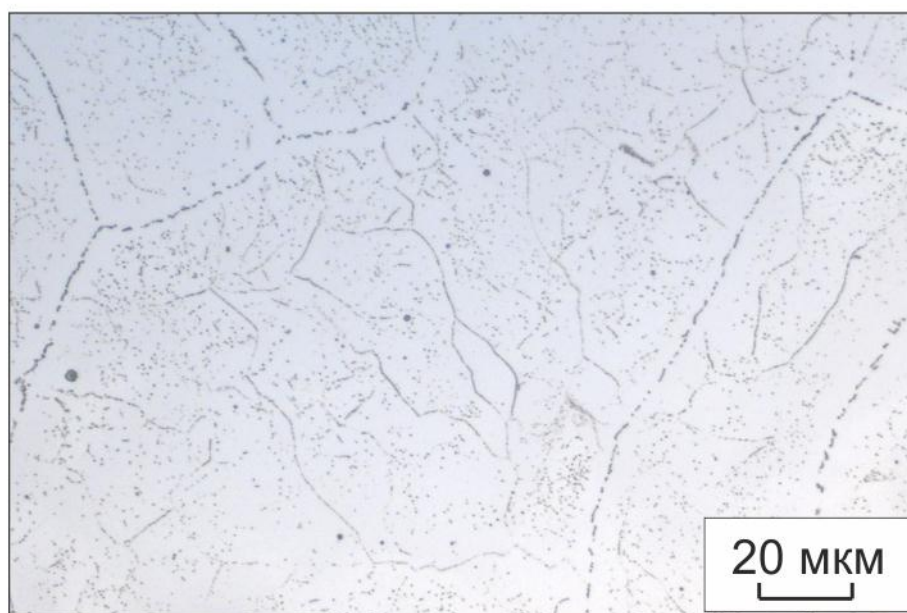
г

Рисунок 3.12 - Структура двукратно наплавленного образца  $48Ta-20Zr$





а



б

Рисунок 3.13 - Строение двукратно наплавленного образца  $48\text{Ta}-20\text{Zr}$

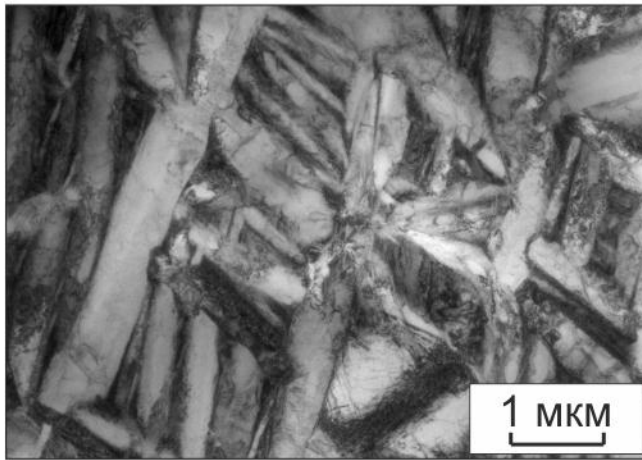
### 3.4 Исследование тонкого строения наплавленных слоев методом электронной просвечивающей микроскопии

Исследование тонкого строения материалов проводилось с целью точного установления фаз, образующихся в наплавленных слоях в процессе охлаждения после электронно-лучевого воздействия. Согласно металлографическим исследованиям строение поверхностных материалов представлено преимущественно структурой пластинчатого типа. При этом изменение соотношения легирующих элементов приводит только к изменению дисперсности структурных составляющих. Идентифицировать закаленные фазы с различной кристаллической решеткой ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\beta$ -Ti) методами оптической и растровой электронной микроскопии практически не удается. В связи с этим структура сплавов изучалась с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии.

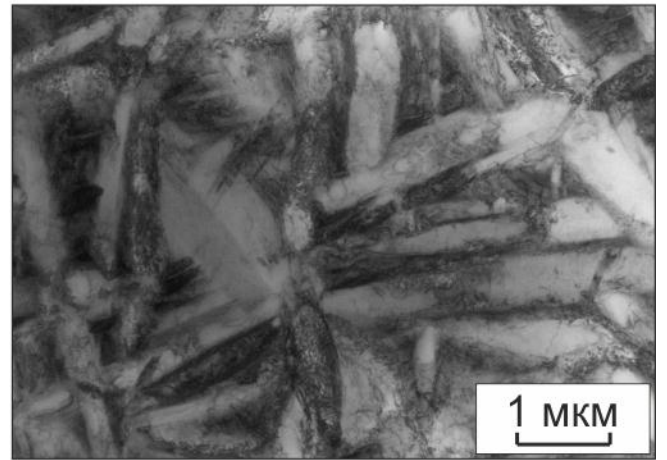
Исследование проводилось на образцах полученных электронно-лучевой наплавкой порошков циркония (маркировка 35Zr) и Ta-Zr порошковой смеси с максимальным содержанием тантала маркировки – 31Ta-12Zr. Выбор образцов осуществлялся на основе результатов рентгенофазового анализа, который показал, что строение слоя 35Zr, представлено преимущественно  $\alpha'$ -фазой титана. В то время как для слоя 31Ta-12Zr фазовый состав характеризовался наличием трех закаленных фаз  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\beta$ -Ti.

Слой, сформированный только наплавкой порошка циркония, имеет пластинчатое строение. Толщина пластин закаленной фазы изменяется в диапазоне 200...900 нм. Пластины растут в различных направлениях (рисунок 3.14 а, б), однако встречаются участки, имеющие пакетное строение рисунок 3.14 в, г). Кроме того, в структуре отдельных пластин наблюдаются как единичные дислокации, так и дислокационные построения (рисунок 3.14 д, е). Анализ электронограмм свидетельствует о том, что основной фазой в сплаве является  $\alpha'$ -Ti (рисунок 3.15 а-г), что подтверждает данные, полученные методом рентгенофазового анализа.

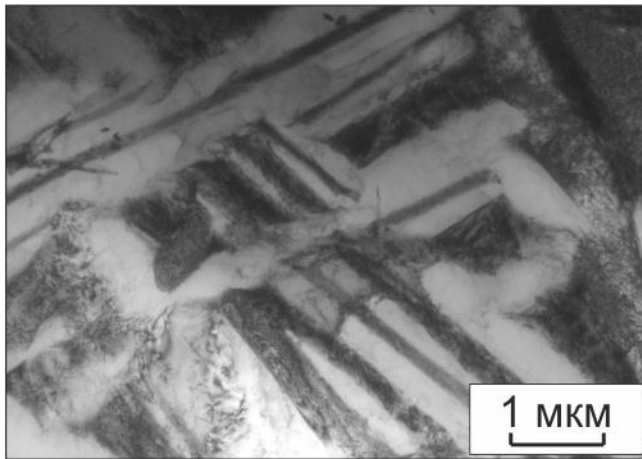
Структура образца 31Ta-12Zr также представлена пластинчатым строением (рисунок 3.16, 3.17). Толщина пластины меньше чем для 35Zr и лежит в диапазоне 20-200 нм.



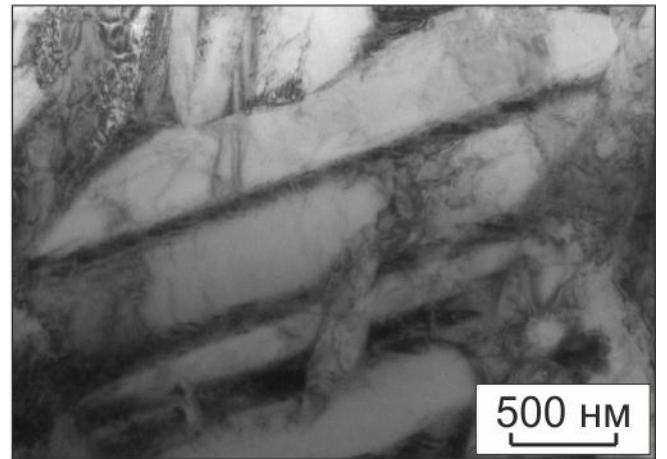
а



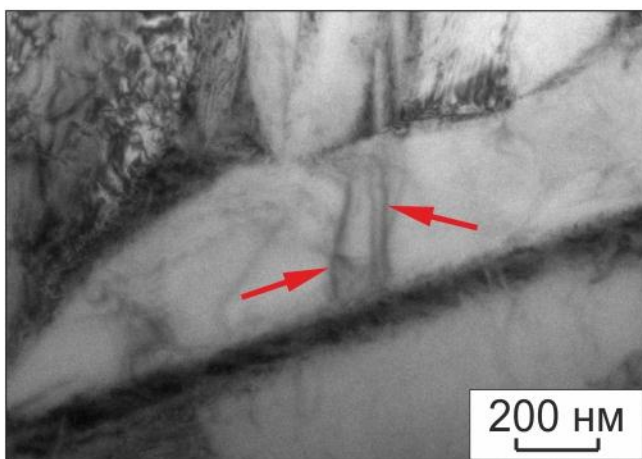
б



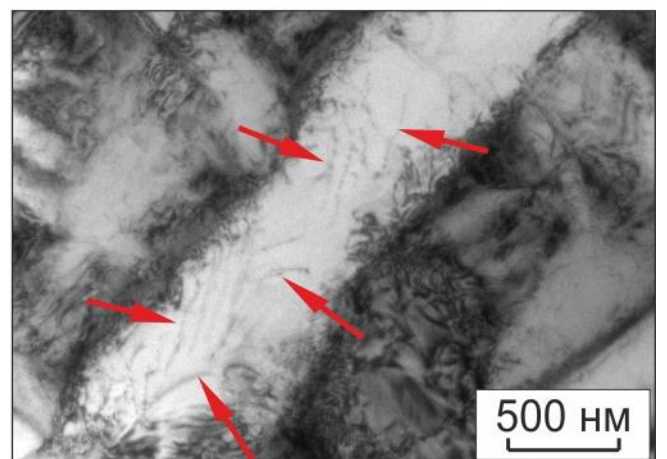
в



г

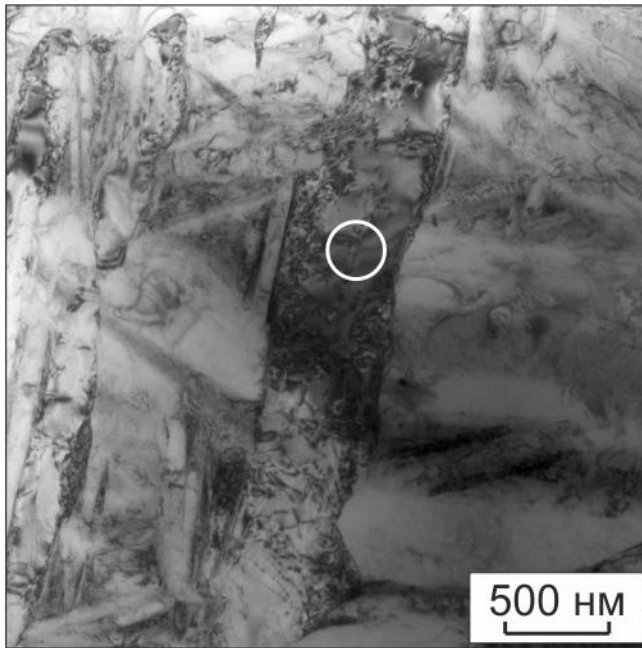


д

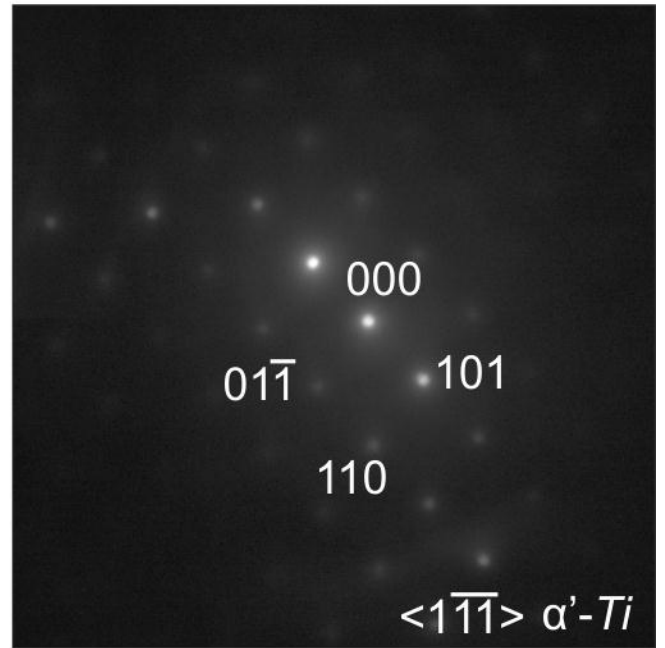


е

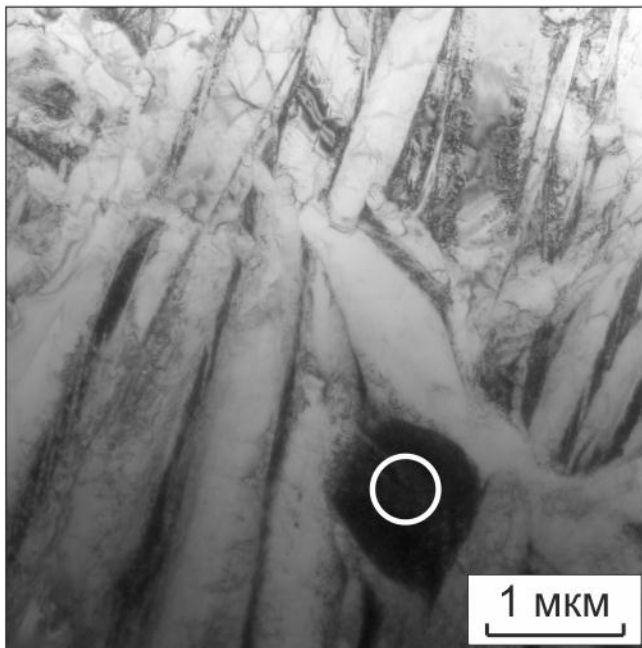
Рисунок 3.14 - Типичное строение слоя  $^{35}\text{Zr}$  (а-г); дислокационные построения (указаны стрелками) в пластинах (д, е)



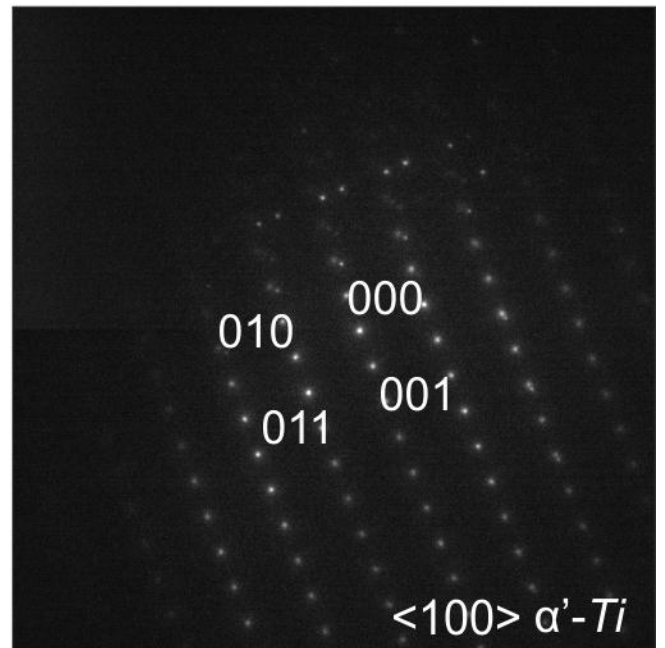
а



б

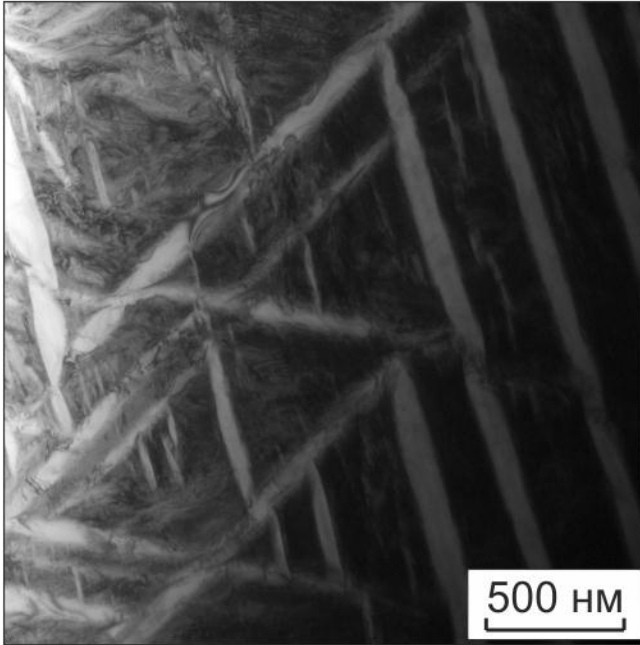


в

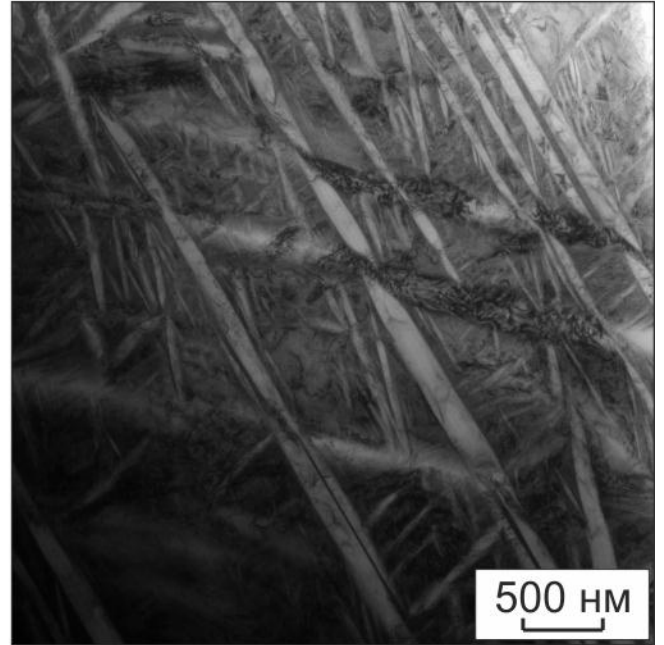


г

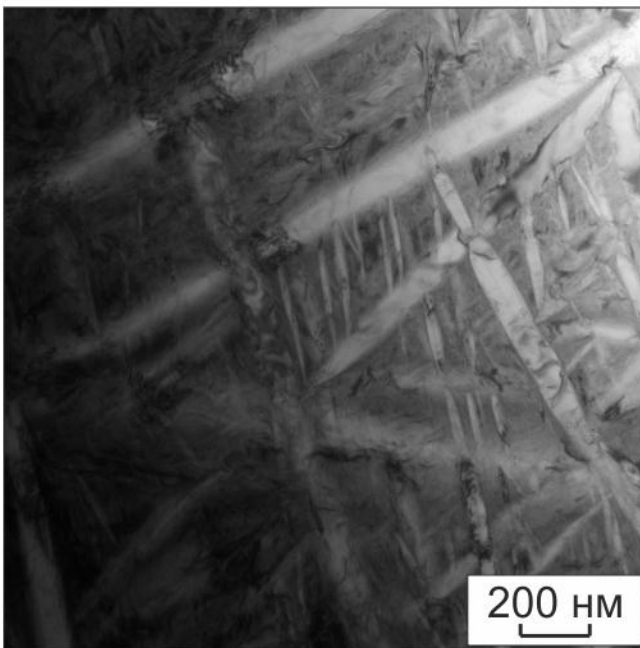
Рисунок 3.15 - Светлопольное изображение структуры слоя  $^{35}\text{Zr}$ :  
 а, в - тонкое строение; б, г - электроннограммы полученные с  
 выделенных областей снимков (а) и (в)



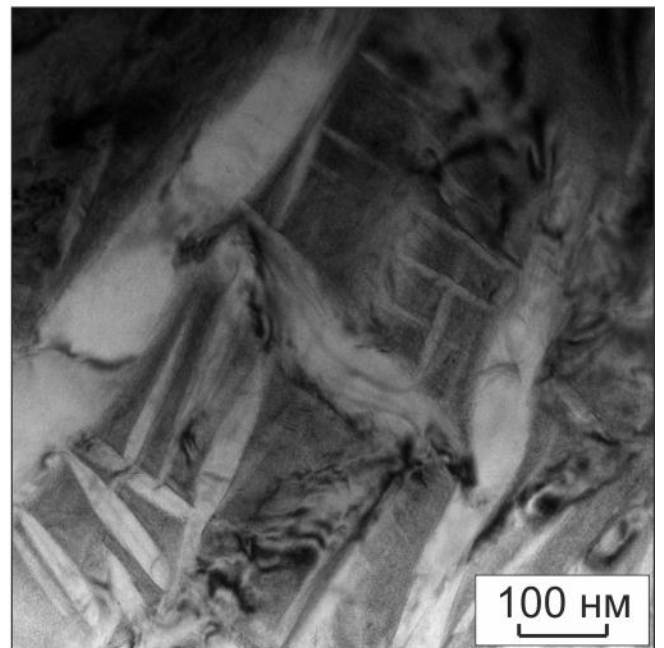
а



б

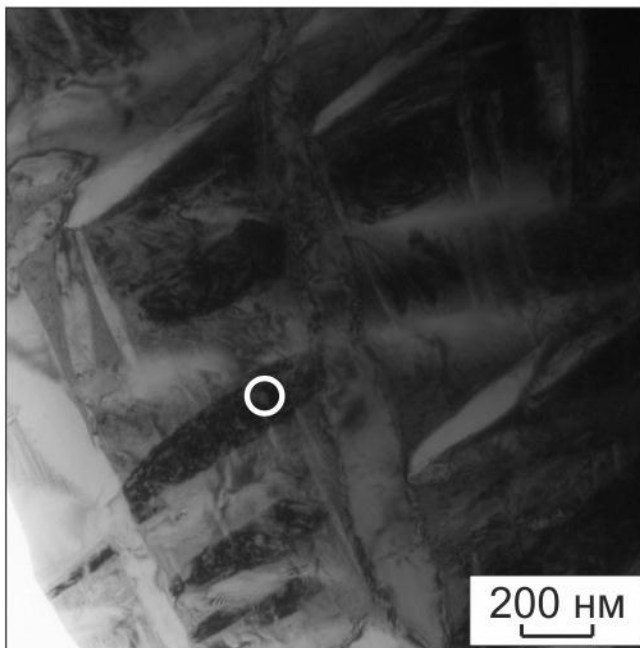


в

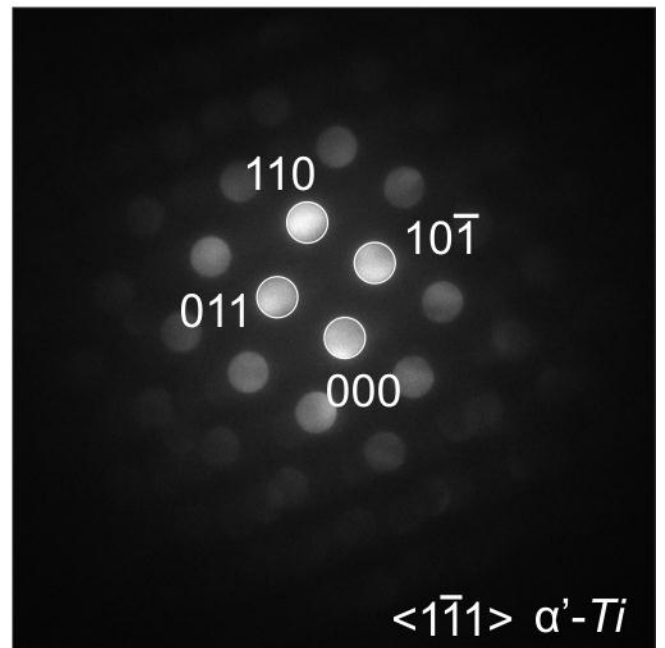


г

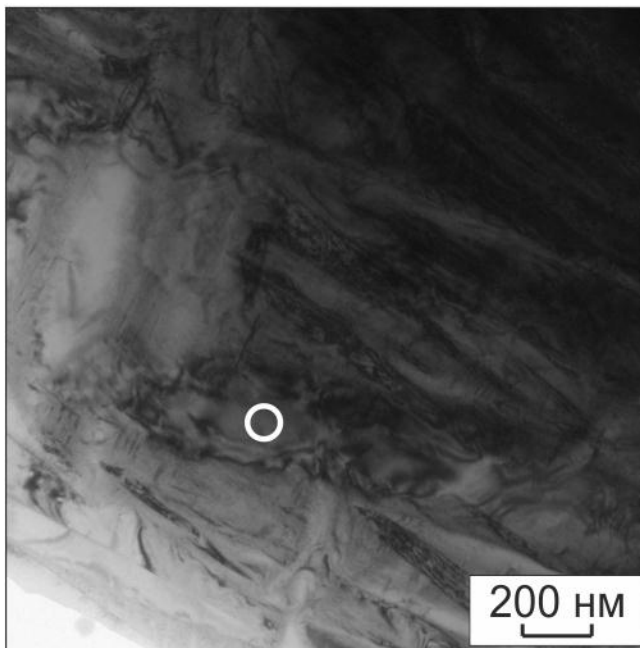
Рисунок 3.16 - Типичное строение слоя  $31Ta-12Zr$



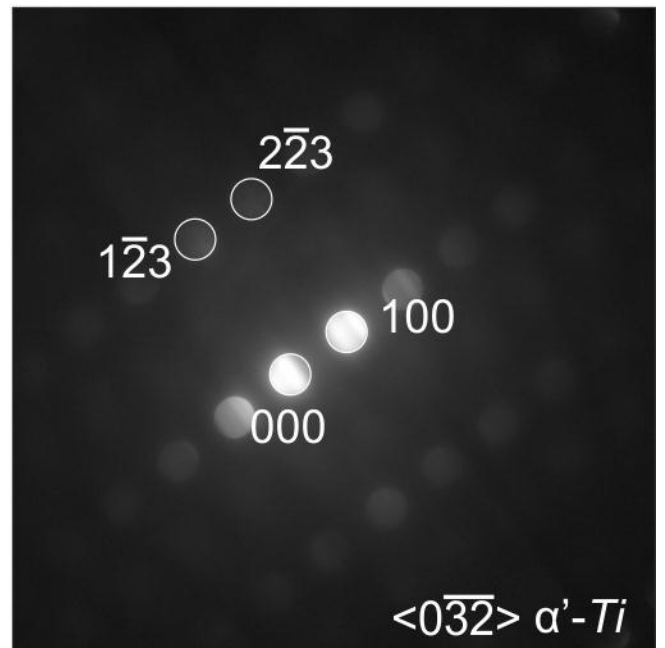
а



б



в



г

Рисунок 3.17 - Светлопольное изображение структуры слоя 31Ta-12Zr:  
а, в - тонкое строение; б, г - электроннограммы полученные с  
выделенных областей снимков (а) и (в)

Длина пластины согласно металлографическим исследованием составляет  $\sim 5$  мкм. Однако, методами просвечивающей микроскопии удастся выявить элементы закаленной структуры с длиной  $\sim 100$  нм. Как правило, такие пластины расположены в промежутках между крупными пластинами и заполняют остальное пространство (рисунок 3.16 в, г). Исследование электронограмм образца свидетельствует о формировании в сплаве закаленной  $\alpha'$ -фазы титана (рисунок 3.17 а-г). Фазы  $\alpha''$  и  $\beta$ -Ti методами электронной дифракции не зафиксированы.

### 3.5 Выводы

1. Электронно-лучевая наплавка порошков тантала и циркония в воздушной атмосфере на поверхность титановых заготовок позволяет сформировать высококачественные бездефектные слои с различным соотношением легирующих компонентов в нем. Толщина слоев, нанесенных за один проход электронного луча, составляет 1,9...2,3 мм. Двукратная наплавка способствует суммарному увеличению толщины слоя до 2,4 мм.

2. Химический состав наплавленных слоев с увеличением содержания тантала при одновременном уменьшении содержания циркония лежит в диапазоне от 4 % Ta и 28 % Zr до 31 % Ta и 12 % Zr. Нанесение электронным лучом порошковой смеси, содержащей только цирконий, приводит к формированию слоя с 35 % Zr. В случае двукратной наплавки порошкового состава с наибольшим содержанием тантала концентрация легирующих элементов в слое, полученном после второго прохода, достигает 48 % Ta и 20 % Zr.

3. Для всех наплавленных слоев характерно наличие дендритной ликвации по всему сечению поверхностных сплавов. Дендритные ветви являются более обогащенными танталом, в то время как в междендритном пространстве локализовано больше титана и циркония. Ликвация в слоях с небольшой концентрацией тантала составляет  $\sim 2$  %. Изменение соотношения легирующих компонентов в сторону больших концентраций тантала сопровождается увеличением химиче-

ской неоднородности между ветвями дендритных кристаллов и междендритного пространства до 6-7 %. Наибольшая ликвация (~ 16 %) фиксируется в слое сформированных за 2 прохода электронного луча.

4. С целью исключения окисления и насыщения поверхности наносимых сплавов газами из атмосферного воздуха в исходную порошковую смесь вводилась смесь фтористых солей кальция и лития. Эффективность введения флюса оценивалась по количеству азота и кислорода в поверхностном сплаве. Содержание кислорода в слое составило 0,328 %, что на 0,083 % выше, чем у титана. Повышенное содержания кислорода объясняется большим сродством его к цирконию. Концентрация азота в слое была 0,0122 %, напротив, ниже на 0,0046 %, чем в основе. С точки зрения негативного влияния, растворенный в титановом сплаве азот оказывает более сильное воздействие чем кислород.

5. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что строение слоев с различным соотношением тантала к цирконию представлено преимущественно закаленной  $\alpha'$ -фазой титана. Постепенная замена циркония танталом в поверхностном сплаве приводит к появлению на рентгенограммах пиков высокотемпературной  $\beta$ -фазы титана. Рефлексы данной фазы начинают фиксировать при содержании 22 % *Ta* и 18 % *Zr*. Повышение концентрации тантала до 31 % при одновременном снижении циркония до 12 % способствует образованию  $\alpha''$ -фазы наряду с  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазой титана. Фазовый состав слоя, полученного в результате второго прохода электронного луча представлен только  $\beta$ -фазой титана (образец с 48 % *Ta* и 20 % *Zr*).

6. Структура всех однослойных поверхностных сплавов представлена преимущественно пластинчатым строением. Увеличение концентрации тантала при одновременном снижении содержания циркония способствует увеличению дисперсности структурных элементов по всему сечению наплавленного материала. Получение слоя за 2 прохода электронного луча позволяет сформировать однофазную структуру, которая согласно рентгенофазовому анализу представляет собой  $\beta$ -фазу.



7. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено тонкое строение наплавленных слоев. Низкая дисперсность пластин обнаружена на образце с 35 % *Zr*. Толщина образующихся пластин лежит в диапазоне 200...900 мкм. Постепенное введение тантала (до 31 %) и выведение циркония до минимального значения (12 % *Zr*) приводит к снижению толщины пластин  $\alpha'$ -фазы до 20...200 мкм.

## 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННЫХ ТАНТАЛОМ И ЦИРКОНИЕМ СЛОЕВ

При проектировании оборудования, работающего в условиях постоянного воздействия кислот, определяющим фактором является высокая коррозионная стойкость материала к агрессивной среде. С другой стороны, внезапное разрушение элементов конструкции в результате перегрузки, абразивного износа, ударного нагружения и других механических воздействий приводит к серьезным последствиям. Поэтому материалы подобного назначения должны обладать также высоким комплексом механических свойств. В настоящей работе для оценки уровня механических свойств однослойных и двухслойных материалов проводились прочностные испытания, испытания на прочность соединения слоя к основе, дюрометрические испытания, испытания на ударный изгиб и оценивался уровень износостойкости сформированных слоев.

### 4.1 Микротвердость сформированных материалов

Микротвердость наплавленных слоев определялась на металлографических шлифах, выполненных из поперечных сечений поверхностно легированных заготовок. Измерение осуществлялось в направлении от приповерхностной зоны наплавленного слоя в сторону титановой основы. Результаты дюрометрических испытаний наплавленных материалов с различным соотношением тантала и циркония в сплаве представлены на рисунке 4.1.

Распределение микротвердости всех образцов имеет схожий характер. Значение микротвердости не изменяется по сечению наплавленного слоя и падает при переходе в титановую основу. Экспериментально установлено, что в сплавах, легированных танталом и цирконием, с увеличением содержания циркония и снижением содержания тантала, при сохранении суммарной концентрации легирования в слое, общий уровень микротвердости возрастает. Так твердость наплавленного слоя образца с 31 % *Ta* и 12 % *Zr* составляет 4500 МПа (рисунок 4.1).

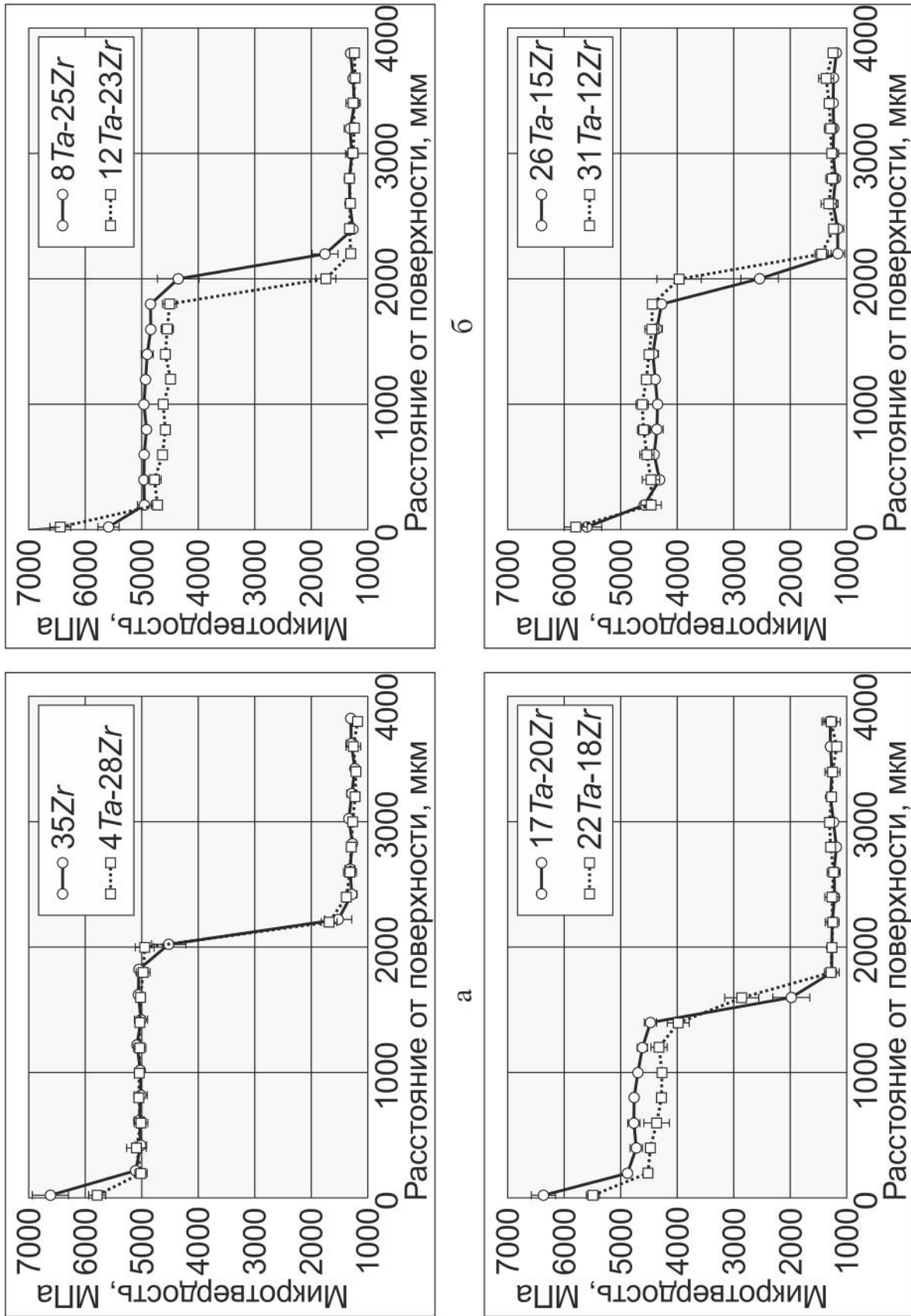


Рисунок 4.1 - Распределение микротвердости по поперечному сечению поверхности легированно образцов:  
 а - 35Zr, 4Ta-28Zr; б - 8Ta-25Zr, 12Ta-23Zr; в - 17Ta-20Zr, 22Ta-18Zr; г - 26Ta-15Zr, 31Ta-12Zr

В то же время для слоя, полученного наплавкой только порошка циркония характерно среднее значение 5000 МПа. Твердость титановой основы всех образцов равнялась 1250 МПа.

Максимальные значения микротвердости фиксируются в приповерхностной зоне, которая на 600...1700 МПа выше уровня твердости наплавленных слоев. Прирост твердости объясняется насыщением данной области газами воздушной атмосферы [161; 162]. Согласно [5] наибольший вклад в упрочнение титана вносит азот и кислород, каждая сотая доля которых способствует повышению твердости металла на 60 и 40 МПа соответственно. Таким образом, можно утверждать, что в процессе электронно-лучевой обработки приповерхностный слой переплавленного металла активно насыщается газами атмосферы, несмотря на высокую скорость процесса и наличие флюсов. Глубину этого слоя можно оценить по измерению содержания кислорода в слое в зависимости от расстояния от поверхности [162]. Она составляет ~ 100 мкм, что согласуется с кривыми измерений микротвердости.

Механизм упрочнения наплавленного слоя, главным образом, состоит в искажении кристаллической решетки твердого раствора титана атомами замещения: цирконием и танталом. В исследуемых сплавах суммарный атомный процент легирования при различном содержании тантала и циркония в слоях лежит в достаточно узком диапазоне 18,6...22 % (ат.) (таблица 4.1). Согласно дюрOMETрическим испытаниям, при примерно одинаковой степени легирования больший вклад в упрочнение вносит цирконий.

Для подтверждения этого утверждения была дополнительно наплавлена серия образцов, в которых концентрация тантала была близка к 5, 10, 15 и 20 % (вес.), а концентрация циркония принимала значения 5, 10, 15 и 20 % (вес.) для каждой концентрации тантала. Распределение микротвердости наплавленных слоев измерялось аналогично описанному выше, после чего вычислялось среднее значение микротвердости по слою за исключением приповерхностного участка, насыщенного газами атмосферы.

Таблица 4.1 – Весовой и атомный процент легирования исследуемых поверхностных слоев

Образец	Концентрация, % (вес.)		Концентрация, % (ат.)		
	Тантал	Цирконий	Тантал	Цирконий	Суммарный процент легирования
35Zr	-	35	-	22	22
4Ta-28Zr	4	28	1,3	17,6	18,9
8Ta-25Zr	8	25	2,6	16	18,6
12Ta-23Zr	12	23	4	15	19
17Ta-20Zr	17	20	5,8	13,5	19,3
22Ta-18Zr	22	18	7,7	12,6	20,3
26Ta-15Zr	26	15	9,3	10,7	20
31Ta-12Zr	31	12	11,5	8,8	20,3

Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 4.2 в виде трёхмерной диаграммы. На диаграмме видно, что с увеличением концентрации циркония с 5 до 20 % при фиксированном содержании тантала в сплаве уровень микротвердости увеличивается почти во всех случаях более чем на 1000 МПа. В то же время, для поверхностных слоев с неизменной концентрацией циркония увеличение содержания тантала практически не влияет по показатель *HV*. Небольшое увеличение (на 200...350 МПа) наблюдается только при максимальном содержании тантала в диапазоне концентраций цирконий 5...15 %. Упрочнение сплава при введении циркония можно объяснить заметным различием его атомного радиуса по сравнению с титаном, что приводит к искажению кристаллической решетки. Атомные диаметры  $\alpha$ -фазы титана и циркония составляют 2,92 и 3,19 Å соответственно [31; 83].

Кроме твердорастворного упрочнения за счет замещения атомов в решетке титана легирующими элементами, другим немаловажным механизмом является наличие атомов внедрения. К одним из основных элементов внедрения относятся, как правило, кислород, азот и углерод [7].

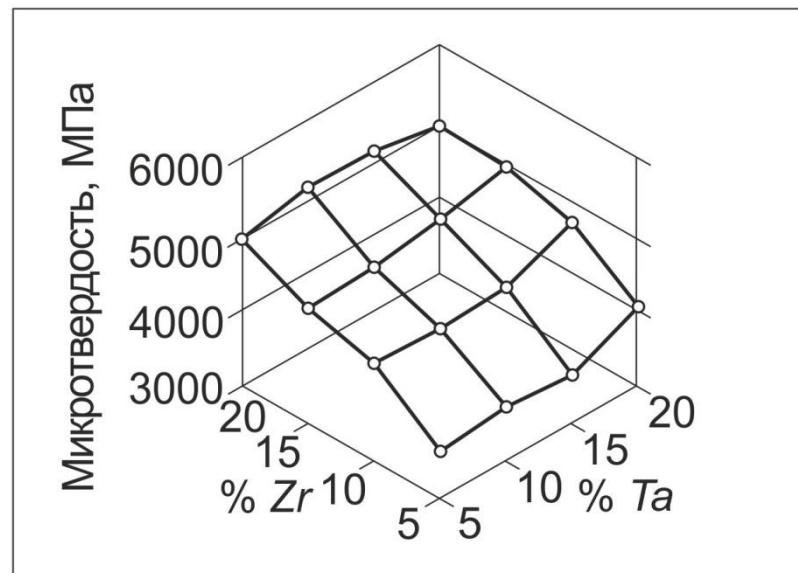


Рисунок 4.2 - Микротвердость слоев с различным содержанием тантала и циркония в поверхностном сплаве

В пункте 3.1 уже указывалось на повышенное содержание кислорода в наплавленном слое, по этой причине, с целью исключения его влияния на свойства сплава при наплавке, был поставлен эксперимент по получению слоев электронным лучом в защитной среде аргона. Слои были сформированы с 4 различными концентрациями тантала и циркония в сплаве (таблица 4.2). Исходная порошковая насыпка не содержала флюсов. ДюрOMETрические испытания слоев, полученных в аргоне, показали, что уровень микротвердости нанесенных материалов на 700...1200 МПа ниже по сравнению с аналогичными образцами, наплавка которых осуществлялась в воздушной атмосфере. Твердость слоев, полученных в аргоне, с концентрацией тантала и циркония в сплаве 5...15 % изменяется в диапазоне 2800...3300 МПа (таблица 4.2). Для образца с наибольшим содержанием тантала и циркония данное значение составило 4200 МПа. Можно сделать вывод, что, несмотря на наличие флюсов в исходной порошковой смеси, расплавленный металл всё же поглощает некоторое количество кислорода из атмосферы.

Таблица 4.2 – Уровень микротвердости поверхностных слоев, наплавленных электронным лучом в воздушной и аргоновой атмосфере

Атмосфера	Микротвердость слоев различного состава, полученных в воздушной среде и среде аргона			
	5 % Ta 5 % Zr	5 % Ta 15 % Zr	15 % Ta 5 % Zr	15 % Ta 20 % Zr
Аргон	3000	3300	2800	4200
Воздух	3700	4500	3700	5100

Результаты дюрOMETрических испытаний двухслойного *Ti-Ta-Zr* образца представлены на рисунке 4.3. Распределение микротвердости по сечению двухслойного материала имеет схожий характер с материалами, полученными за один проход электронного луча. Отличие заключается в небольшом изменении уровня твердости в наплавленном материале на глубине 1400 мкм, которое соответствует зоне сплавления первого и второго слоя. Значения микротвердости первого и второго слоя составили 4500 и 4800 МПа соответственно.

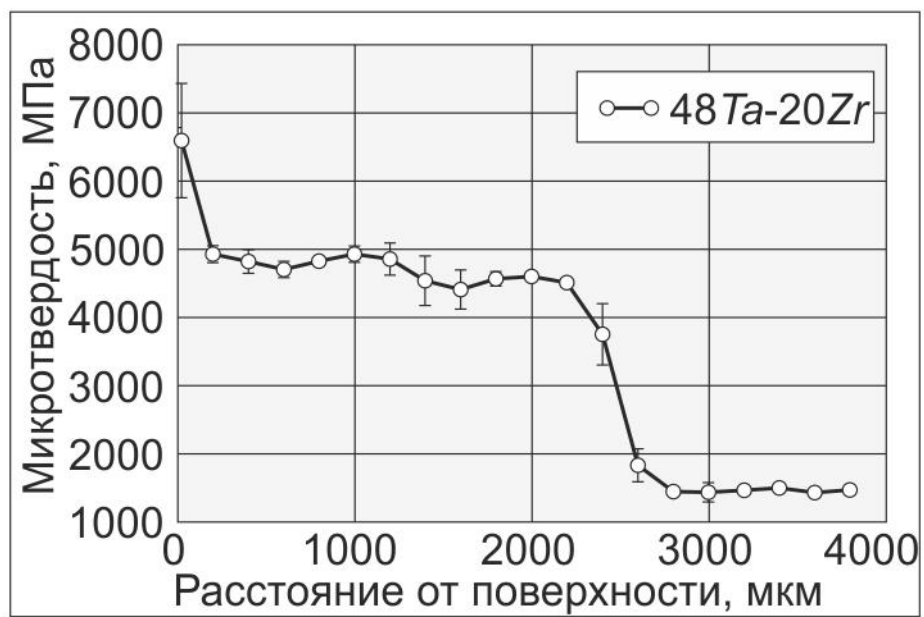


Рисунок 4.3 - Распределение микротвердости по поперечному сечению двухслойного образца



## 4.2 Испытания материалов на ударный изгиб

Уровень ударной вязкости конструкционных материалов является одной из важных характеристик при проектировании изделий ответственного назначения, работающих в условиях динамических нагрузок. Кроме того, это один из основных показателей качества материала как такового. С целью определения ударной вязкости титановых образцов с нанесенным слоем проводились испытания на ударный изгиб. Материалом сравнения выступали образцы из технически чистого титана без электронно-лучевого легирования. Испытания проводились при направлении удара копра параллельно плоскости слоя, как показано на рисунке 2.6 раздел 2.

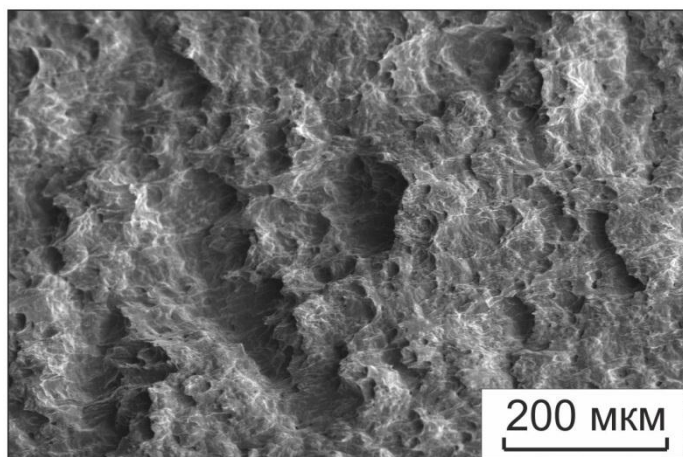
Наибольшее значение ударной вязкости ( $KCV$ ), которое составило  $266 \text{ Дж/см}^2$ , зафиксировано на образцах, изготовленных из титана ВТ1-0 (таблица 4.3). Электронно-лучевая наплавка однослойных и двухслойных  $Ti-Ta-Zr$  сплавов на поверхность титановых заготовок способствует снижению уровня ударной вязкости композита в 1,5-1,7 раза. Падение значений  $KCV$  связано с наличием более прочного поверхностного слоя, а также широкой зоны термического влияния. Однако, несмотря на падение ударной вязкости, она находится на достаточно высоком уровне по сравнению с большинством конструкционных титановых сплавов [21]. Следует также отметить, что состав наплавленного слоя и количество слоев практически не влияют на значение ударной вязкости композита в целом. Можно сделать вывод, что основной вклад в показатель  $KCV$  биметалла вносит титановая основа.

Таблица 4.3 – Ударная вязкость титана и композита «титан – наплавленный слой»

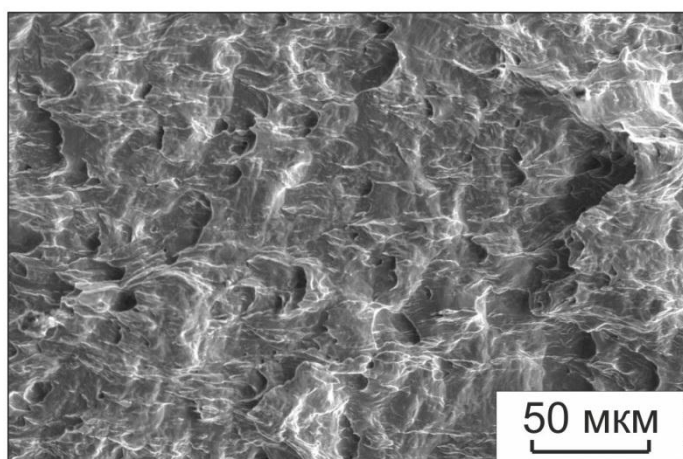
Образец	$KCV, \text{Дж/см}^2$
Титан BT1-0	266
<i>35Zr</i>	155
<i>4Ta-28Zr</i>	158
<i>8Ta-25Zr</i>	167
<i>12Ta-23Zr</i>	158
<i>17Ta-20Zr</i>	173
<i>22Ta-18Zr</i>	157
<i>26Ta-15Zr</i>	160
<i>31Ta-12Zr</i>	178
<i>48Ta-20Zr</i> (2 слоя)	169

После испытаний поверхность образцов анализировалась методом растровой электронной микроскопии. Исследование излома титановых образцов свидетельствует о формировании развитого рельефа характерного для вязкого типа разрушения (рисунок 4.4 а). На это также указывает ямочное строение отдельных областей, которые вытянуты в направлении деформации (рисунок 4.4 б, в).

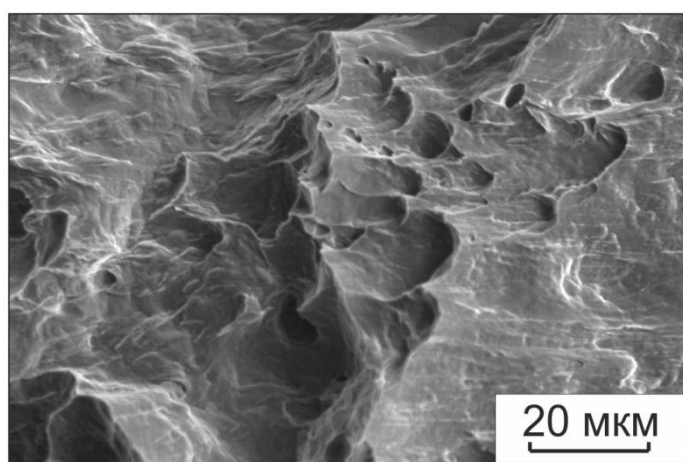
Поверхность разрушения слоев полученных однократной наплавкой представлена на рисунке 4.5. Фрактографические исследования образца *35Zr* свидетельствуют о преимущественно квазихрупком разрушении наплавленного слоя. Трещина распространяется по телу зерна без значительного ветвления и изменения направления на границе зерен (рисунок 4.5 а). При больших увеличениях в поверхности можно зафиксировать следы пластинчатого строения, которые соответствуют закаленным фазам титанового сплава (рисунок 4.5 б). Небольшие добавки тантала в порошковую смесь практически не изменяют характер разрушения наплавленных слоев. Образцы *4Ta-28Zr* и *8Ta-25Zr* имеют схожее строение рельефа поверхности с образцом *35Zr* (рисунок 4.5 в-е).



а



б



в

Рисунок 4.4 - Поверхность разрушения технически чистого титана после испытаний на ударную вязкость

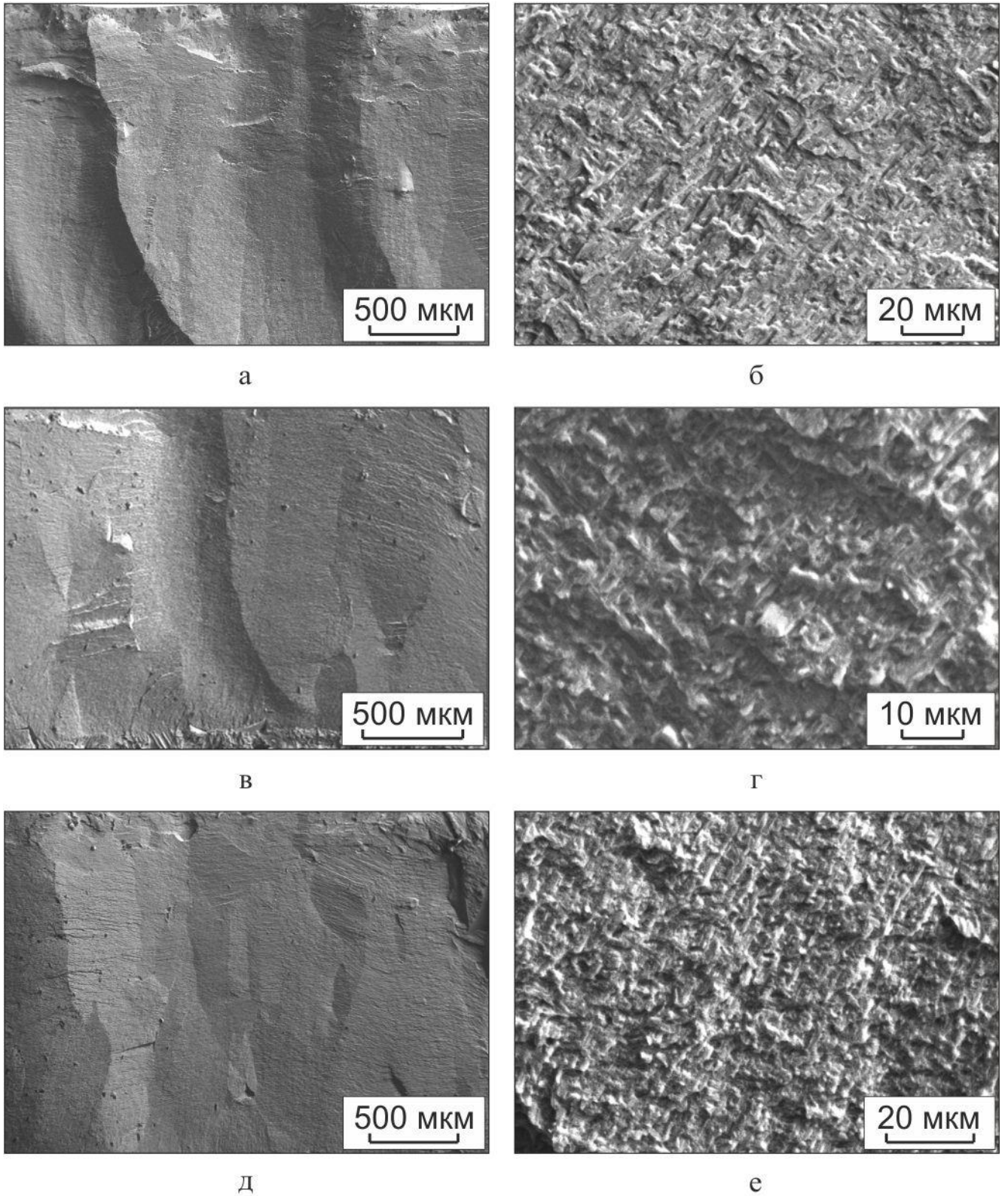


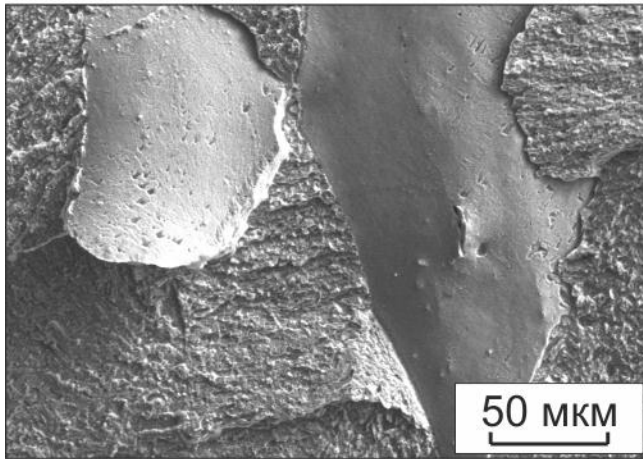
Рисунок 4.5 - Поверхность разрушения образцов после испытания на ударный изгиб: а, б - 35Zr; в, г - 4Ta-28Zr; д, е - 8Ta-25Zr

Увеличение содержания тантала до 12-22 % и снижение содержания циркония до 23-18 % приводит к изменению механизма разрушения. Появляются участки с межкристаллитным изломом представленные более развитой поверхностью по сравнению с общим фоном квазихрупкого излома (рисунок 4.6 а-в). Дальнейшее увеличение концентрации тантала с 26 до 31 % и снижение концентрации циркония с 15 до 12 % способствует увеличению доли межкристаллитной составляющей (рисунок 4.6 г, е). Поверхность таких образцов имеет смешанный тип строения излома.

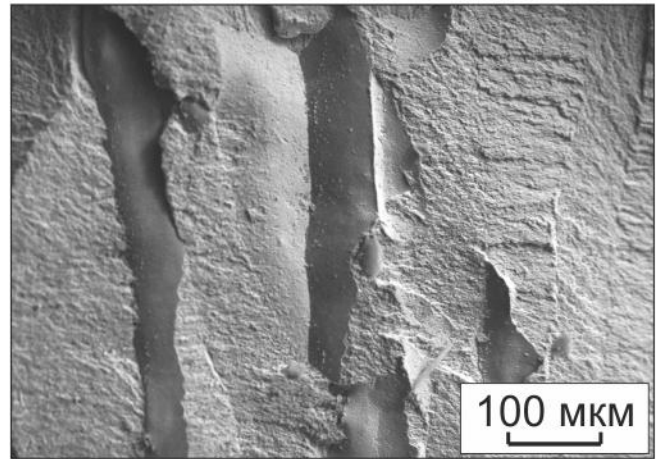
Детальное изучение показало, что морфология квазихрупкого излома представлена ямками вытянутой формы (рисунок 4.5 б, г, е; 4.6 д). Формирование подобного рельефа является следствием отрыва отдельных пластинок  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) – фазы, сколы которых приходятся на границу колоний [20]. Вытянутое строение ямок также обнаружено со стороны основного металла в зоне его сплавления с легированным слоем (рисунок 4.7 а-в). Однако, по сравнению с ямками, образующимися в теле наплавленного слоя, они имеют значительно больший размер. Согласно металлографическим исследованиям локальные микрообъемы в этой зоне имеют грубопластинчатое строение со стороны титановой основы (рисунок 3.10).

Поверхность разрушения двухслойного материала после испытаний на ударный изгиб приведена на рисунке 4.8. Электронно-лучевая наплавка второго слоя не приводит к изменению характера разрушения слоя, сформированного за первый проход. Строение первого слоя представлено двумя типами изломов: квазихрупкий и межкристаллитный (рисунок 4.8 а, б). В то же время морфология поверхности второго слоя соответствует явно выраженному хрупкому излому (рисунок 4.8 в). На это указывает ручьистое строение поверхности, наличие фасеток, а также кристаллический блеск при визуальном осмотре.

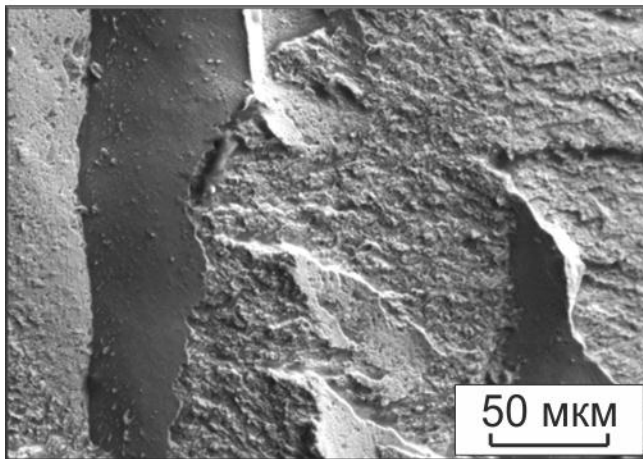
После динамических испытаний всех образцов не зафиксировано отслоений наплавленного слоя, образования трещин в зоне сплавления слоев с титановой основой и друг с другом, а также наличие пор и других дефектов. Данный факт косвенно свидетельствует о высокой адгезии наносимых слоев к материалу основы.



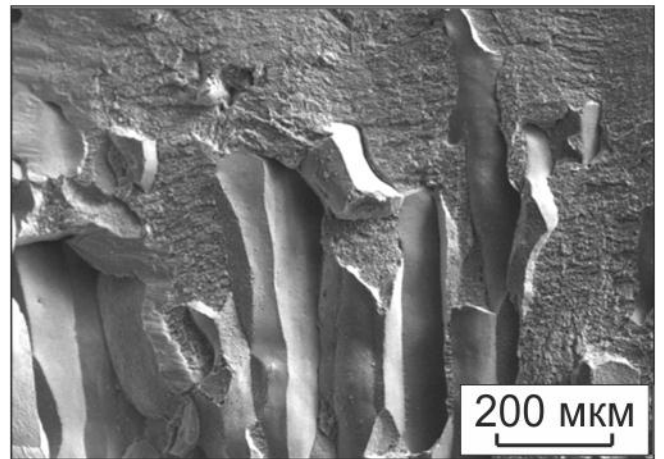
а



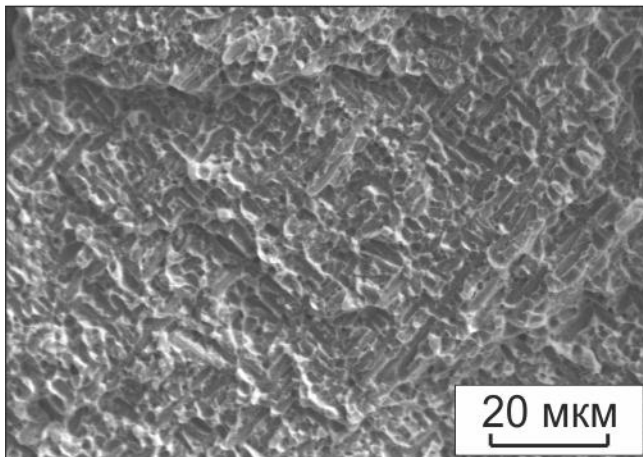
б



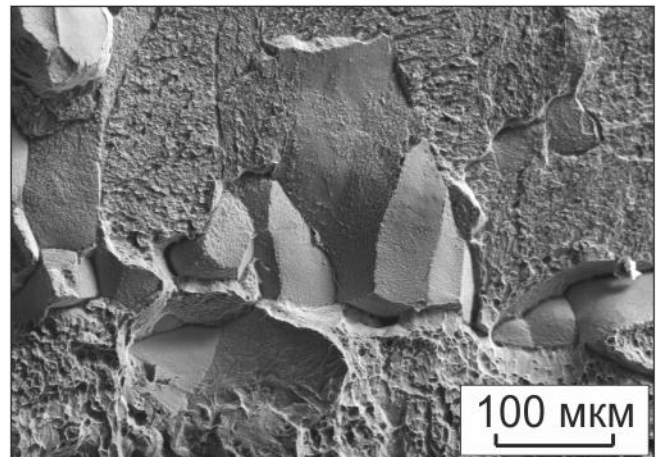
в



г

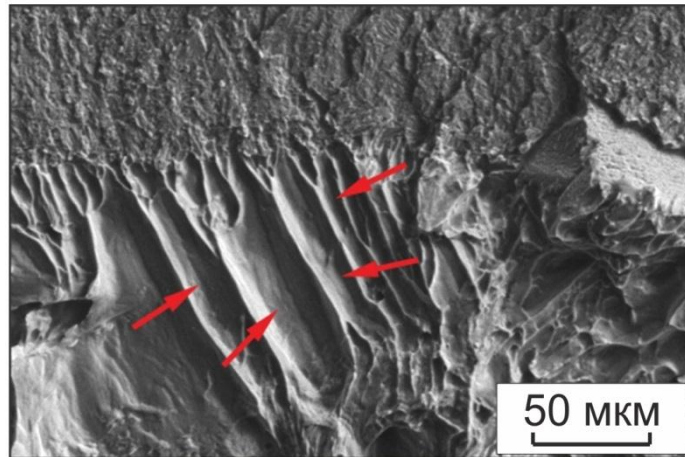


д

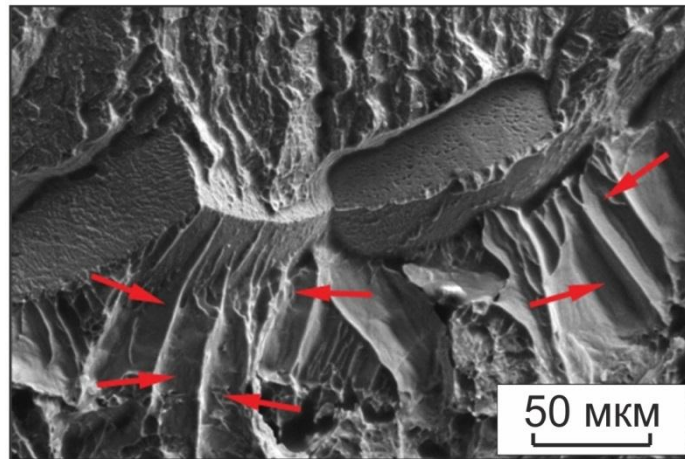


е

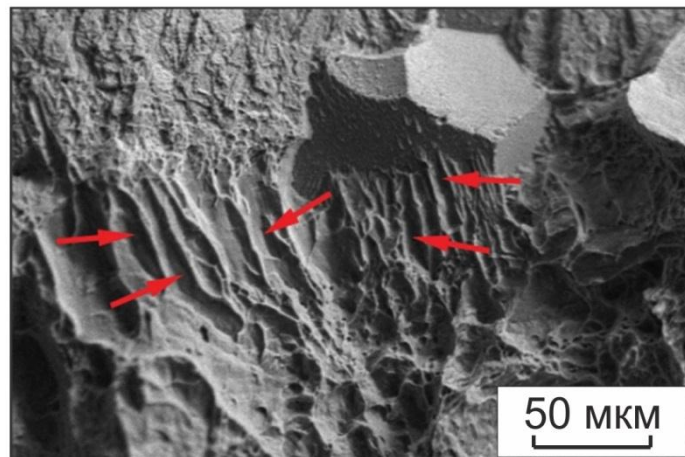
Рисунок 4.6 - Поверхность разрушения образцов после испытания на ударный изгиб: а -  $12\text{Ta}-23\text{Zr}$ ; б, в -  $17\text{Ta}-20\text{Zr}$ ; г, д -  $26\text{Ta}-15\text{Zr}$ ; е -  $31\text{Ta}-12\text{Zr}$



а

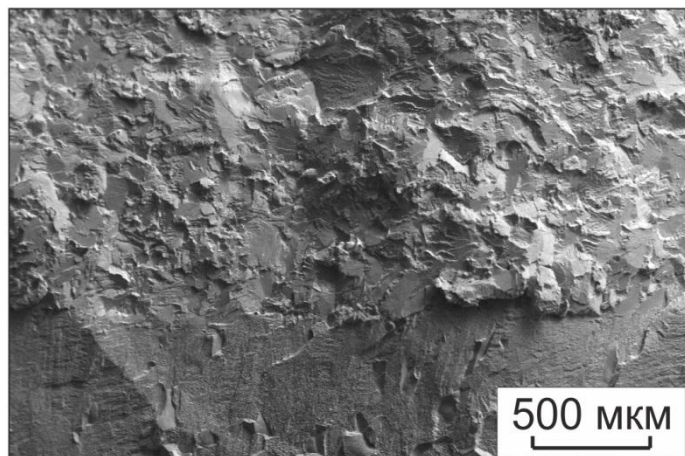


б

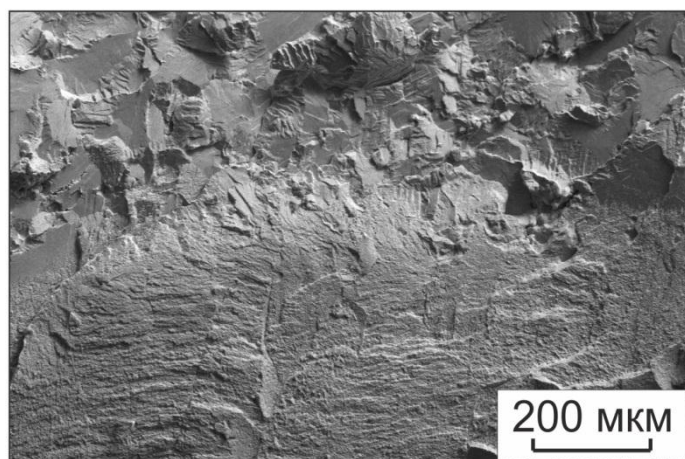


в

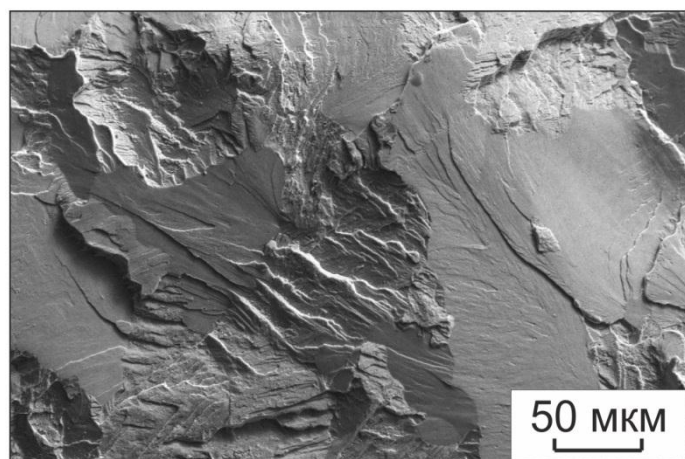
Рисунок 4.7 - Поверхность разрушения образцов в зоне сплавления слоя с основным металлом после испытания на ударный изгиб (стрелками указано вытянутое строение ямок): а -  $4Ta-28Zr$ ; б, в -  $17Ta-20Zr$



а



б



в

Рисунок 4.8 - Поверхность разрушения двухслойного образца после испытания на ударный изгиб



### 4.3 Испытания поверхностно легированных слоев на статическое растяжение

Прочностные испытания проводились на образцах размером 50x10x1 мм вырезанных из наплавленного слоя методом электроискровой резки. В качестве контрольного материала выступал технически чистый титан ВТ1-0, с тем же размером образцов. Результаты испытаний представлены на рисунке 4.9.

Предел прочности поверхностных слоев с изменением соотношения легирующих элементов в сплаве изменяется немонотонно. Слой, полученный наплавкой порошковой смеси с небольшим содержанием тантала ( $4Ta-28Zr$ ) показал предел прочности при растяжении – 446 МПа. Увеличение концентрации тантала в слое и снижение циркония приводит к росту предела прочности материала до ~ 580 МПа (образец  $8Ta-25Zr$ ). Дальнейшее изменение соотношения легирующих компонентов способствует падению временного сопротивления разрыву до 410 МПа (образец  $17Ta-20Zr$ ). Затем предел прочности снова растет и при максимальной концентрации тантала в поверхностном материале для однослойных образцов ( $31Ta-12Zr$ ) он достигает ~ 660 МПа. Следует отметить, что подобное поведение характерно для большинства титановых сплавов, легированных такими  $\beta$ -стабилизаторами как тантал [20].

Испытание технически чистого титана на статическое растяжение показало напряжение разрушения ~ 300 МПа. Наименьший предел прочности зафиксирован на образце, полученном электронно-лучевой наплавкой только порошка циркония с концентрацией 35 %  $Zr$  в слое. Его предел прочности составил 184 МПа. Предположительно, низкое напряжение разрушения связано с охрупчиванием материала в процессе наплавки. Максимальное временное сопротивление разрушению получено на образце  $48Ta-20Zr$  и составило ~ 700 МПа. Этот образец был получен вырезанием пластинки только из второго слоя двукратно наплавленного материала.

После испытаний на статическое растяжение поверхность изломов образцов анализировалась методом растровой электронной микроскопии. Фрактографические исследования титана ВТ1-0 показали чашечное строение излома и наличие развитого рельефа поверхности, что свидетельствует о вязком механизме разрушения (рисунок 4.10 а-в).

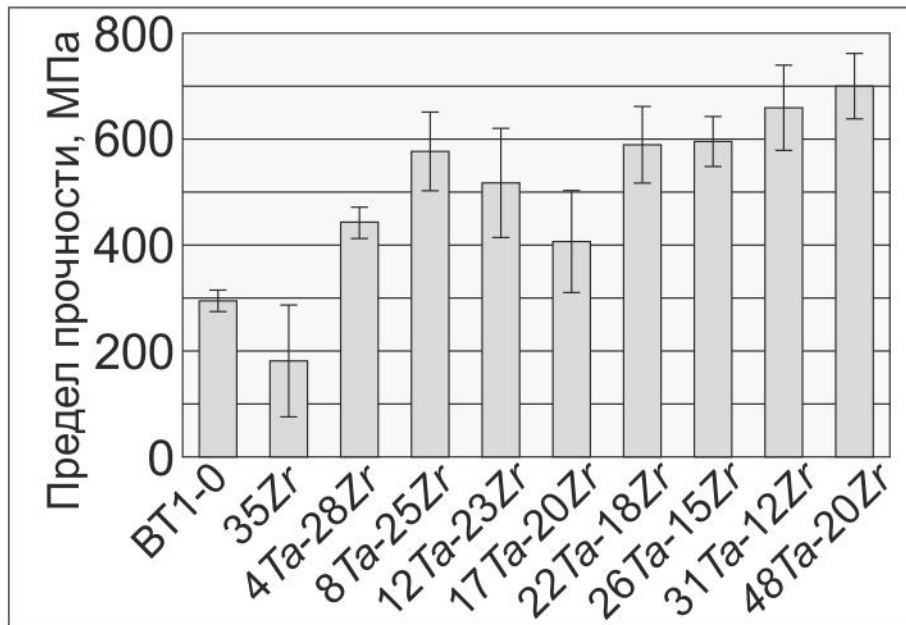
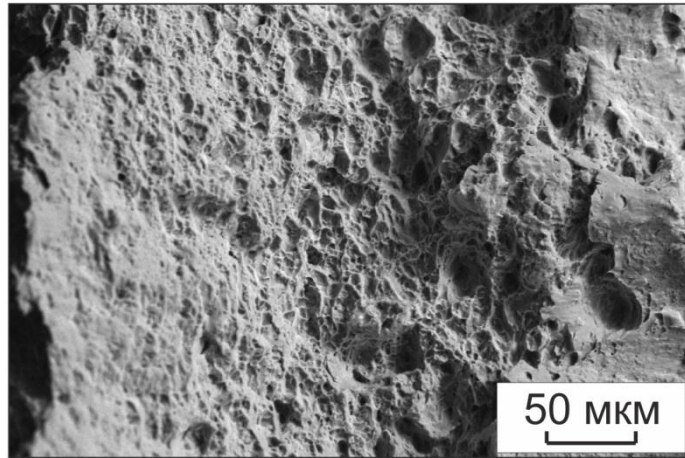
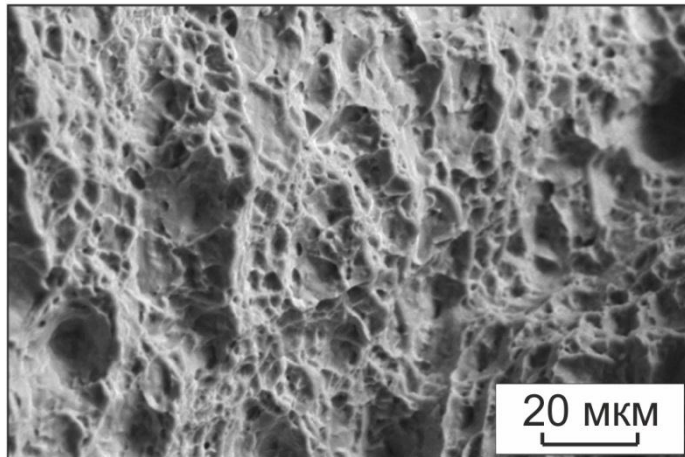


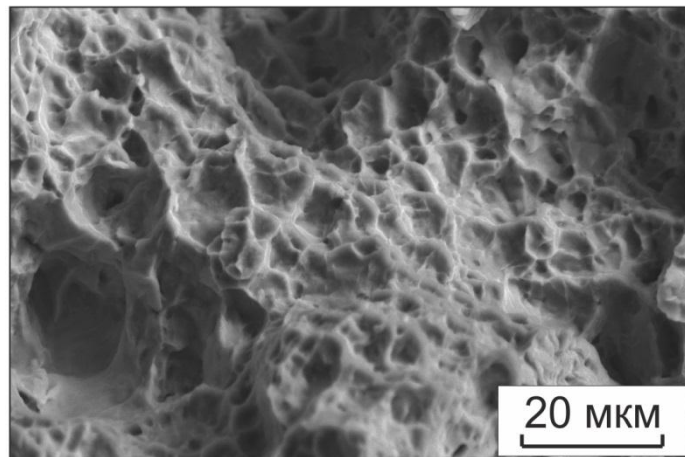
Рисунок 4.9 - Предел прочности материала основы и поверхностных сплавов



а



б



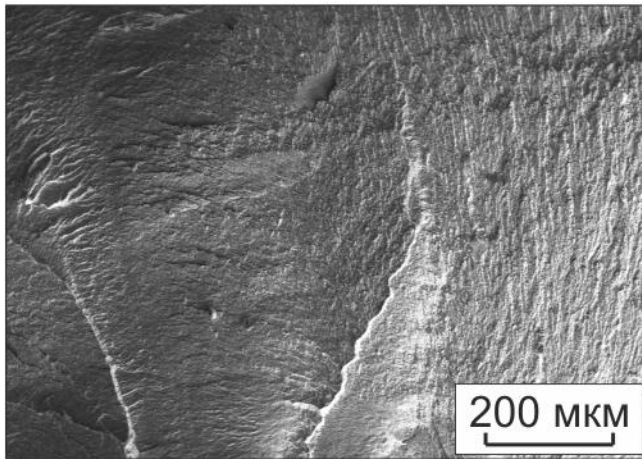
в

Рисунок 4.10 - Поверхность разрушения титана VT1-0 после испытания на статическое растяжение

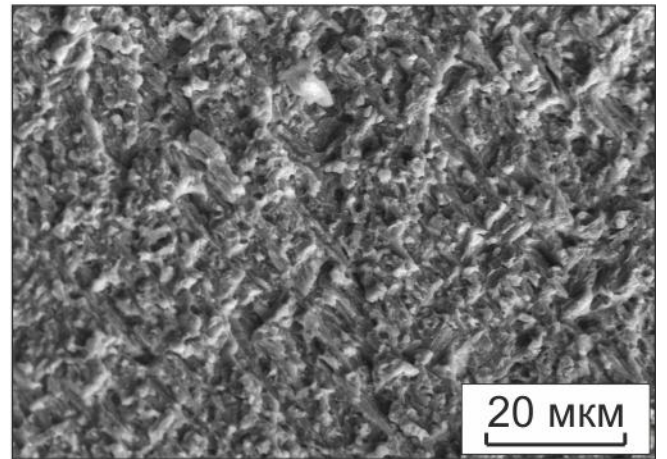
Поверхность разрушения слоев, сформированных за один проход электронного луча представлена на рисунках 4.11 а-е, 4.12 а-г. Для образца  $35Zr$  характерно квазихрупкое разрушение наплавленного слоя (рисунок 4.11 а, б). Частичная замена циркония танталом в исходной порошковой насыпке приводит к изменению механизма разрушения (рисунок 4.11 в-е). В изломе появляются участки межкристаллитного разрушения, которые видны при большем увеличении (рисунок 4.11 д, е). С увеличением концентрации тантала и снижением концентрации циркония количество и площадь данных участков возрастает (рисунок 4.12 а, в). Для образцов состава  $31Ta-12Zr$  доля квазихрупкого и межкристаллитного излома составляет  $\sim 50\%$ . Строение поверхности разрушения второго слоя двукратно наплавленного образца после испытаний на растяжение представлено двумя типами изломов: транскристаллитным и чашечным (рисунок 4.12 д, е). При испытании на ударный изгиб излом второго слоя имеет хрупкий характер. Однако при испытании на растяжение, в котором материал показал высокое значение прочности, излом имеет не характерное строение для хрупких материалов. Он представлен преимущественно чашечным строением, которое свидетельствует о вязком механизме разрушения. Возможно наличие чашечного строения связано с наблюдающейся в структуре материала  $\beta$ -фазой.

#### **4.4 Оценка прочности соединения наплавленных слоев с основным металлом**

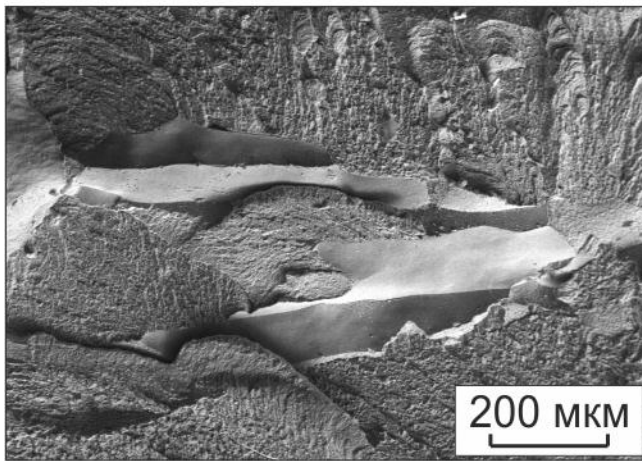
Одним из основных требований предъявляемых при создании защитных слоев и покрытий является высокая адгезия наносимого материала к материалу основы. В работе прочность соединения  $Ti-Ta-Zr$  слоев определялась в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.5.3 (рисунок 2.7). Испытания проводились на поверхностно легированных образцах с концентрацией тантала и циркония 20 и 5 % соответственно. Материалом сравнения служил титан ВТ1-0 подготовленный аналогичным образом из пластин, которые не подвергались электронно-лучевой обработке. Проведенные испытания свидетельствуют о высокой адгезионной прочности наплавленных слоев.



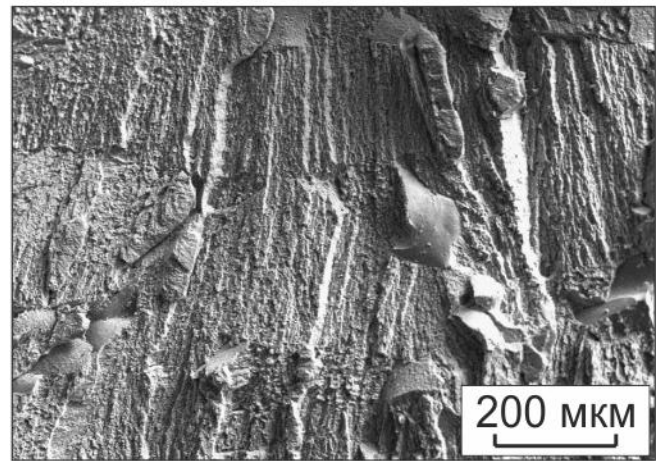
а



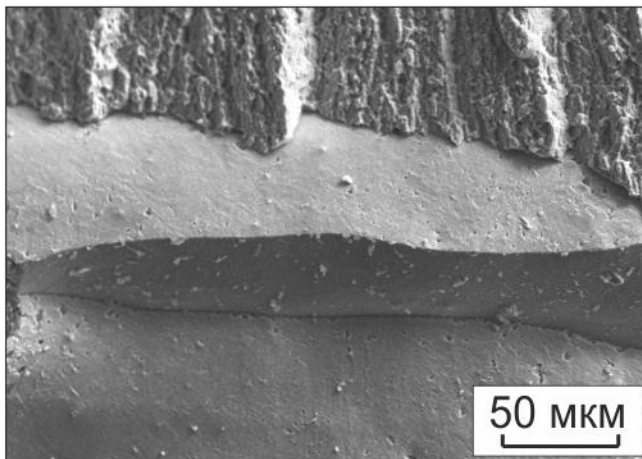
б



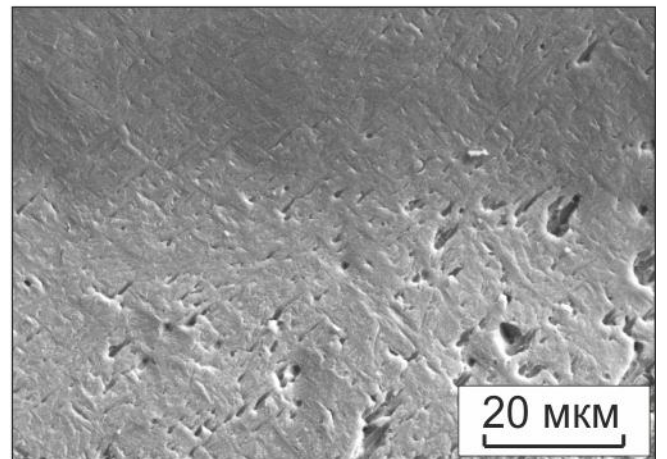
в



г

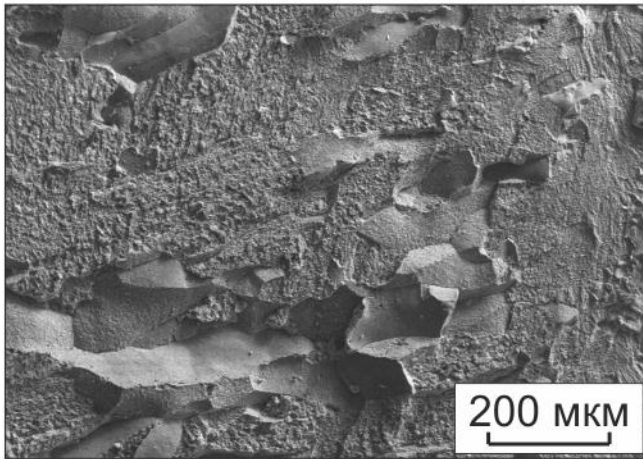


д

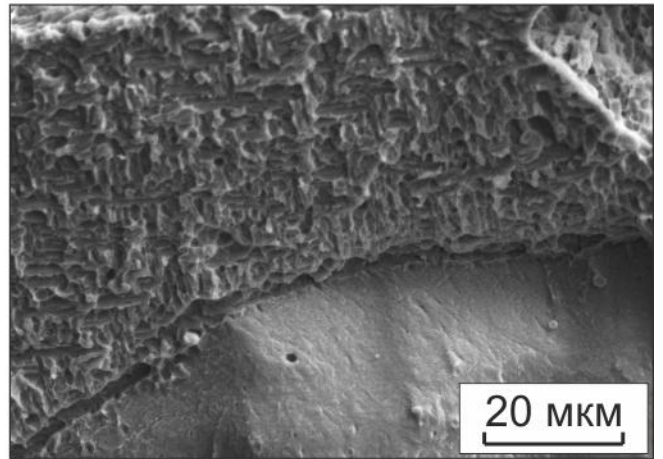


е

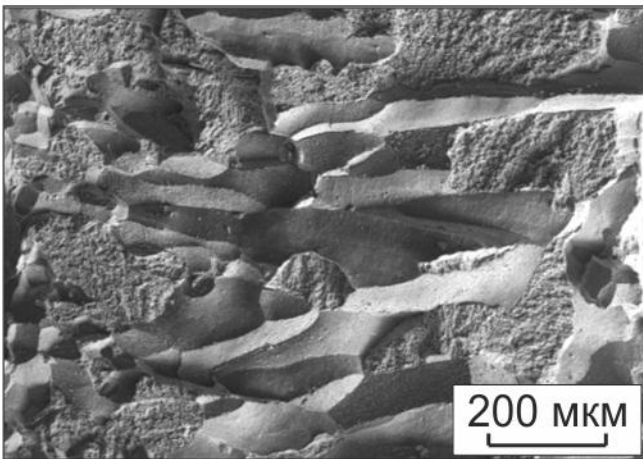
Рисунок 4.11 - Поверхность разрушения образцов после испытания на статическое растяжение: а, б - 35Zr; в - 4Ta-28Zr; г-е - 12Ta-23Zr



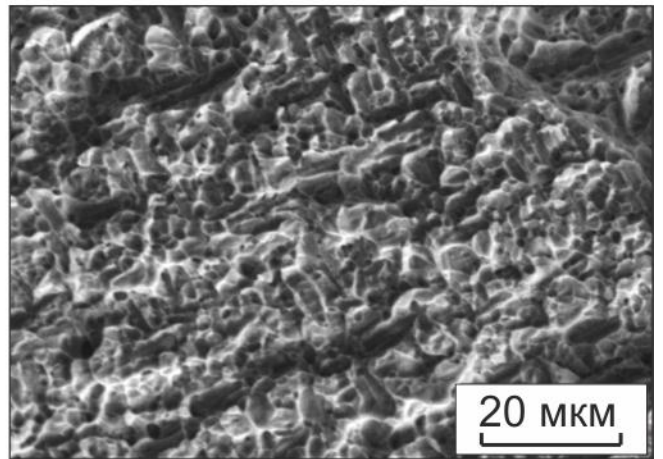
а



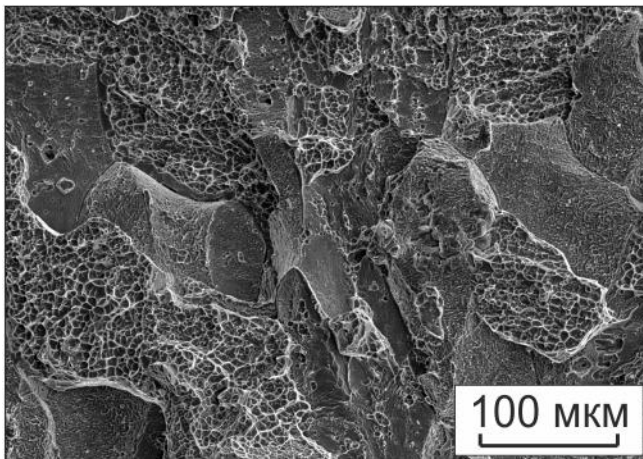
б



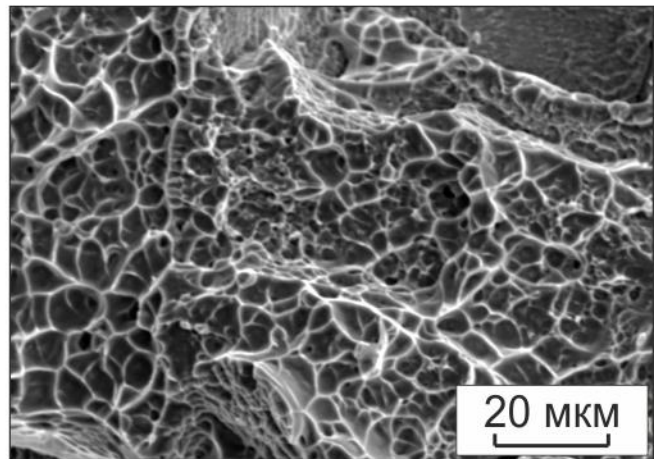
в



г



д



е

Рисунок 4.12 - Поверхность разрушения образцов после испытания на статическое растяжение: а, б -  $22\text{Ta}-18\text{Zr}$ ; в, г -  $31\text{Ta}-12\text{Zr}$ ; д, е -  $48\text{Ta}-20\text{Zr}$

Напряжение, при котором происходил, отрыв поверхностного слоя от зоны сплавления с титановой основой составило 472 МПа, что выше значений прочности, полученных для титана ВТ1-0 испытанного по тождественной схеме нагружения (271 МПа). Высокая прочность соединения наплавленного слоя с основой является следствием отсутствия отслоений наплавленного слоя от основы, а также неограниченной растворимости тантала и циркония в титановой матрице, что не приводит к образованию химических соединений и зёрен с разными фазами, способных значительно охрупчить зону сплавления.

#### **4.5 Износостойкость материалов в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива**

При конструировании резервуаров, емкостей и реакторов, которые работают в кипящих растворах кислот должны использоваться соответствующие этим условиям материалы. В процессе взаимодействия агрессивного раствора с материалами и реагентами происходит синтез таких твердых веществ как оксиды, карбиды, нитриды и др. Кроме того, стенки сосудов и реакторов под действием среды со временем постепенно разрушаются с образованием продуктов коррозии оказывающих абразивное воздействие. Поскольку в нагретом растворе теплообмен протекает за счет конвекции жидкости, то сформированные частицы будут постоянно уноситься потоками и при соприкосновении со стенками сосудов царапать их. Поэтому к используемым материалам предъявляются высокие требования к их абразивной износостойкости.

Износостойкость слоев оценивалась в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива. Материалом сравнения в эксперименте служили образцы, изготовленные из технически чистого титана ВТ1-0. В качестве абразивного материала использовался кварцевый песок. Результаты проведенных испытаний представлены на рисунке 4.13, на которой приведена относительная износостойкость наплавленных слоев по сравнению с титаном марки ВТ1-0, износостойкость которого принята за 1.

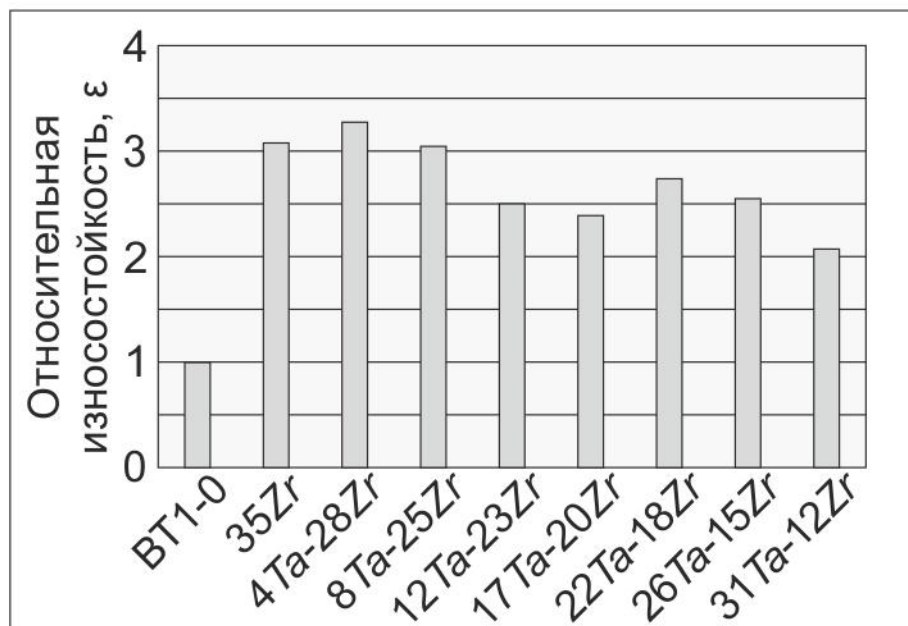


Рисунок 4.13 - Относительная износостойкость титана и поверхностных слоев в условиях нежестко закрепленных частиц абразива



Наибольший уровень износостойкости был достигнут на образцах полученных электронно-лучевой наплавкой порошков циркония ( $35Zr$ ) и циркония с частичной заменой на тантал ( $4Ta-28Zr$ ,  $8Ta-25Zr$ ). По отношению к титану ВТ1-0 износостойкость данных материалов выросла в 3...3,3 раза. Увеличение содержания тантала и снижение концентрации циркония приводит к понижению относительной износостойкости слоев до значений 2,4...2,7 раза. Данный показатель зафиксирован на сплавах, концентрация легирующих элементов в которых изменялась в пределах 12...26 % для тантала и 23...15 % для циркония. Наименьшим сопротивлением износу в условиях нежестко закрепленных абразивных частиц обладал образец с максимальным содержанием тантала –  $31Ta-12Zr$ . Его относительная износостойкость к титану выросла в 2,1 раза.

Повышение износостойкости покрытий в 2-3 раза по сравнению с износостойкостью материала основы можно объяснить твёрдорастворным упрочнением материала слоя, приводящим к увеличению их твёрдости, прочности и износостойкости.

#### 4.6 Выводы

1. Электронно-лучевая наплавка порошков тантала и циркония на поверхность титановых заготовок позволяет сформировать защитные слои, обладающие повышенным уровнем микротвердости ( $HV$  4500...5000 МПа) по сравнению с материалом основы ( $HV$  1250 МПа). Значение микротвердости растет с увеличением концентрации циркония в поверхностном сплаве при одновременном снижении содержания тантала.

2. Увеличение уровня микротвердости наплавленных материалов с увеличением концентрации циркония в сплаве объясняется большей величиной его атомного радиуса по сравнению с радиусом атома титана, что приводит к искажению кристаллической решетки при замещении атомов титана на цирконий. При фиксированных концентрациях тантала в сплаве на уровне 5, 10, 15, 20 % и увеличении концентрации циркония с использованием тех же значения 5, 10, 15,

20 % происходит рост уровня микротвердости в среднем на 1000 МПа. Для слоев с неизменной концентрацией циркония увеличение содержания тантала практически не влияет на показатель *HV*.

3. Наибольшее значение твердости зафиксировано в приповерхностной зоне слоев толщиной ~ 100 мкм. Его микротвердость в среднем на 600...1700 МПа выше значений *HV* по сечению наплавленных сплавов. Упрочнение данной зоны связано с кратковременным насыщением на небольшую глубину переплавленного материала газами атмосферы.

4. Эксперимент по наплавке поверхностных слоев в среде аргона, проведенный с целью обнаружения влияния попадания атмосферных газов на твердость сплавов показал, что микротвердость слоев, наплавленных в аргоне, при равных концентрациях легирования, ниже на 700...1200 МПа, чем для слоев, сформированных в воздушной атмосфере. Наплавленные в аргоне слои, состав которых изменяется в диапазоне 5...15 % *Ta* и 5...15 % *Zr* имеют уровень микротвердости 2800...3300 МПа, слой с содержанием тантала 15 % и циркония 20 % имеет микротвердость 4200 МПа.

5. Нанесение *Ti-Ta-Zr* слоев на плоские заготовки из технически чистого титана приводит к снижению ударной вязкости основы с нанесенным слоем в 1,5...1,7 раза по сравнению с титаном в состоянии поставки. Химический состав слоя и количество слоев не оказывают влияние на показатель *KCV* который находится в диапазоне 155...178 Дж/см<sup>2</sup>. Падение уровня ударной вязкости сформированных материалов обусловлено широкой зоной термического влияния, а также наличием более прочного и хрупкого поверхностного слоя.

6. Поверхностное легирование электронным пучком пластин титана танталом и цирконием способствует формированию слоев, обладающих повышенным уровнем прочности. Предел прочности наплавленных слоев при постепенной замене цирконии на тантал изменяется немонотонно от значений 410 до 660 МПа, что в 1,4...2,2 раза выше по сравнению с материалом основы (300 МПа). Немонотонное изменение предела прочности является типичным для большинства титановых сплавов при увеличении содержания  $\beta$ -стабилизаторов. Формирование

слоя за два прохода электронного луча позволяет получить сплава с пределом прочности 700 МПа. Легирование только цирконием сопровождается образованием хрупкого слоя, напряжение разрушения которого составляет 184 МПа.

7. Разрушение слоев, полученных за один проход электронного луча, в результате динамических либо статических нагрузок, сопровождается формированием двух типов хрупкого излома – транскристаллитного и межкристаллитного. Доля межкристаллитного излома увеличивается с увеличением содержания тантала и снижением концентрации циркония в сплаве. Поверхность разрушения второго слоя двухслойного материала после ударного нагружения имеет хрупкое строение с характерными фасетками скола.

8. После испытаний на ударный изгиб в зоне сплавления слоев друг с другом и титановой основой отслоений, трещин и других дефектов не фиксируется, что указывает на высокую адгезию наносимого слоя к материалу основы. Это также подтверждается результатами испытаний на адгезионную прочность. Напряжение отрыва слоя от основного металла выше значений прочности необработанной электронным лучом титановой пластины, испытанной по аналогичной схеме нагружения.

9. Положительный эффект от электронно-лучевого способа формирования слоев на титановых заготовках наблюдается при испытании материала на износостойкость. Наплавленные тантал-цирконий содержащие слои обладают износостойкостью в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц в 2,1...3,3 раза превышающей износостойкость титановой основы. Относительная износостойкость слоев увеличивается с увеличением содержания циркония и снижением концентрации тантала в сплаве.

## **5 КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ**

Определение уровня коррозионной стойкости материалов, является одним из основных требований при проектировании изделий ответственного назначения, работающих в условиях постоянного воздействия растворов агрессивных сред. Такие данные позволят установить необходимый срок службы изделия, а также частоту его замены при эксплуатации. В связи с этим в диссертационной работе было уделено большое внимание определению показателей коррозионной стойкости разработанных материалов. Для количественной оценки использовался весовой метод, который является наиболее простым и надежным, поскольку непосредственно показывает изменение массы образцов в процессе испытания [166; 167]. Коррозионную стойкость поверхностно легированных слоев оценивали в кипящих растворах азотной, соляной и серной кислот. Выбор агрессивных сред объяснялся различным поведением титана в данных кислотах.

### **5.1 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящей концентрированной азотной кислоте**

Как указывалось в разделе 1.3, азотная кислота является сильным окислителем по отношению к титану. При взаимодействии кислоты с титаном образуется пассивная пленка состава  $TiO_2$ , которая защищает поверхность от дальнейшего растворения. Благодаря защитной пленке титан обладает высокой коррозионной стойкостью в азотнокислых растворах с концентрацией до 60 % и температуре ниже 100 °C [26]. Однако, концентрированная азотная кислота при температуре кипения и выше начинает растворять металл со скоростью, превышающей 0,1 мм/год [46], т.е. он перестает быть стойким по классификации коррозионной стойкости металлов [179; 180]. Для повышения коррозионной стойкости в кипящей концентрированной (65%) азотной кислоте производилось поверхностное ле-

гирование титановой основы танталом и цирконием. Материалами сравнения выступали технически чистый титан, тантал и цирконий. Испытания проводились в течение 120 часов. Каждые 24 часа производилась замена кислоты и фиксация потери массы образцов. Результаты испытания представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Скорость коррозии в кипящей концентрированной азотной кислоте поверхностно легированных танталом и цирконием слоев и образцов сравнения

Материал	Скорость коррозии, мм/год
Титан BT1-0	0,191
35Zr	0,214
4Ta-28Zr	0,163
8Ta-25Zr	0,153
12Ta-23Zr	0,178
17Ta-20Zr	0,249
22Ta-18Zr	0,33
26Ta-15Zr	0,433
31Ta-12Zr	0,143
48Ta-20Zr (2 слой)	0,006
Цирконий	0,001
Тантал	0,000

Анализ результатов коррозионных испытаний свидетельствует, что наибольшей стойкостью в кипящей концентрированной азотной кислоте обладал технически чистый тантал, для него не зафиксировано изменений массы. Высокая коррозионная стойкость установлена также для образцов, приготовленных из технически чистого циркония.

Скорость коррозии *Ti-Ta-Zr* поверхностных сплавов, полученных за один проход электронного луча, лежала в диапазоне 0,143...0,433 мм/год. При изменении соотношения легирующих элементов в наплавленном слое скорость коррозии изменялась немонотонно. Наплавка только порошка циркония ухудшает коррозий-

онную стойкость поверхности технически чистого титана. Образец  $35Zr$  растворялся в кипящей азотной кислоте со скоростью 0,214 мм/год. Частичная замена циркония танталом дает положительный эффект при концентрации тантала 4...12 % и циркония 28...23 %. Скорость коррозии сплавов данного состава была ниже чем у титана ВТ1-0 и составляла 0,153...0,178 мм/год. Изменение соотношения легирующих компонентов в сторону больших концентраций тантала приводит к ухудшению коррозионной стойкости наплавленного слоя. Скорость коррозии возрастает от значения 0,249 до 0,433 мм/год с увеличением содержания тантала от 17 до 26 % и снижением содержания циркония от 20 до 12 %. Образец состава  $31Ta-12Zr$  показал улучшение коррозионной стойкости. Сплав разрушался со скоростью 0,143 мм/год. Резкое повышение коррозионной стойкости наблюдалось для двукратно наплавленного слоя состава  $48Ta-20Zr$ . Его скорость коррозии составила всего 6 мкм/год, что в 32 раза выше по сравнению с технически чистым титаном.

Исследования, проведенные ранее на слоях системы  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$  сформированных за один проход электронного луча, показали более высокую коррозионную стойкость по сравнению со слоями  $Ti-Ta-Zr$  полученными аналогичным образом. Скорость коррозии слоев, легированных танталом снижается от 0,036 до 0,003 мм/год при увеличении концентрации легирующего компонента с 3,9 до 22,4 % [150]. Аналогичную стойкость имеют слои системы  $Ti-Ta-Nb$  с близкой суммарной концентрацией компонентов ( $Ta+Nb$ ) [159]. На основании этого можно заключить, что для эксплуатации изделий из титана в кипящей концентрированной азотной кислоте наиболее предпочтительной системой для поверхностно легирования является  $Ti-Ta$  и  $Ti-Ta-Nb$ . На системе  $Ti-Ta-Zr$  сопоставимая коррозионная стойкость достигается за счет повторной наплавки одного и того же состава.

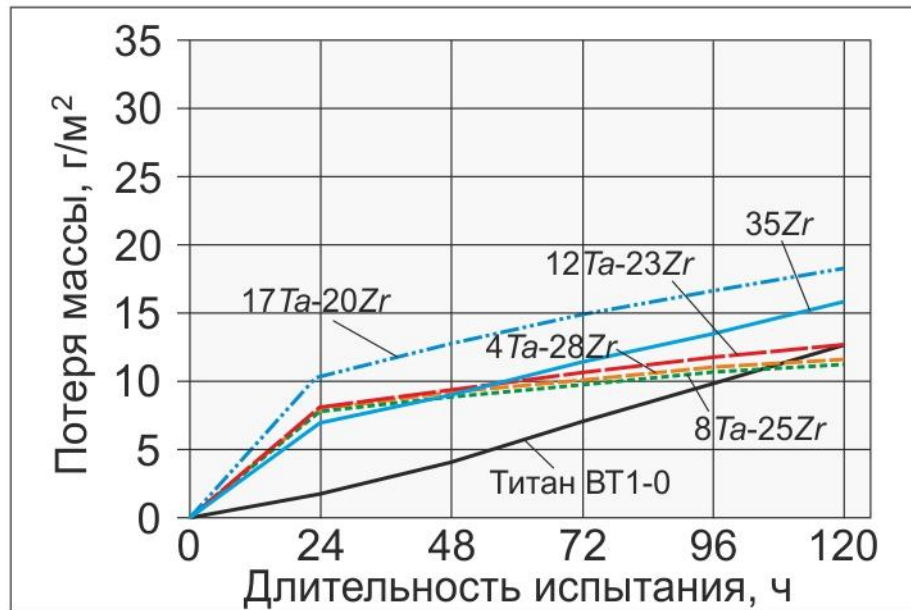
Более низкий уровень коррозионной стойкости по сравнению с другими системами объясняется наличием циркония в составе сплава. Это подтверждается проведенными экспериментами, а также данными представленными в работе [89] на системе сплавов  $Ti-Zr$  испытанной в 98 % азотнокислом растворе при темпера-

туре 100 °С. Показано, что скорость коррозии при содержании циркония 20...80 % выше на порядок, чем у технически чистого титана. Авторы работы это связывают с формированием гетерогенной структуры. Для остальных случаев скорость коррозии составляет менее 0,04 мм/год.

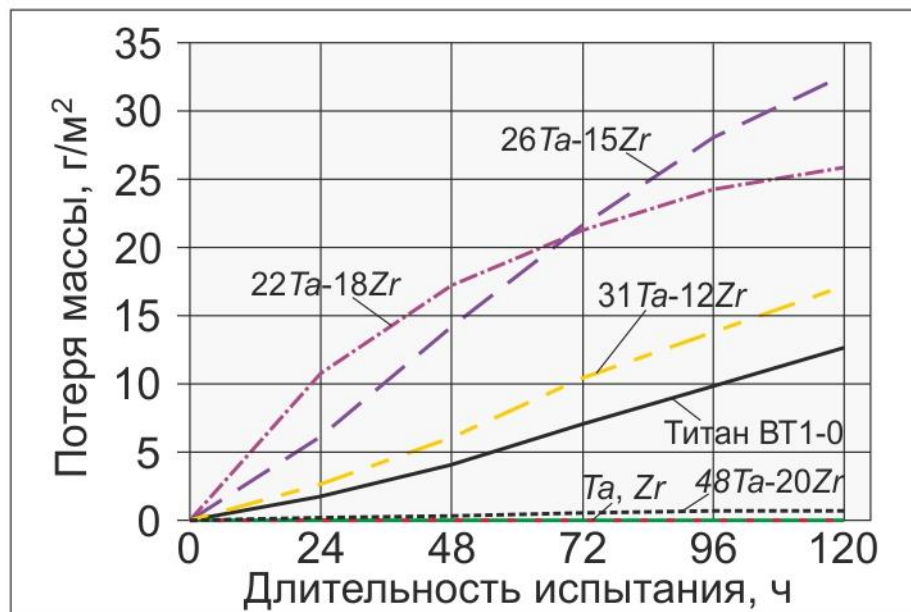
Анализ зависимостей потери массы от времени испытания свидетельствует о различном поведении исследуемых материалов на протяжении всего эксперимента (рисунок 5.1 а, б). Несмотря на низкую коррозионную стойкость слоев на ряде сплавов наблюдается пассивация корродирующей поверхности. В начальный момент времени происходит активное взаимодействие образцов с агрессивным раствором до момента образования пленки, после чего в химическую реакцию со средой вступает уже более стойкий окисный слой, в результате скорость коррозии падает. Так, для образцов с содержанием тантала до 17 % (таблица 5.2) наблюдается интенсивная потеря массы в первые 24 часа испытания. Затем скорость коррозии материала замедляется и зависимость потери массы от времени в интервале 24...120 часов носит линейный характер (рисунок 5.1 а). На линейном участке значение скорости коррозии уменьшается в несколько раз по сравнению с данными приведенными в таблице 5.1

Таблица 5.2 – Сравнение скоростей коррозии поверхностно легированных танталом и цирконием слоев, рассчитанных в интервалах 0...24 и 24...120 часов

Материал	Скорость коррозии, мм/год	
	0...24 ч	24...120 ч
35Zr	0,473	0,15
4Ta-28Zr	0,554	0,065
8Ta-25Zr	0,519	0,059
12Ta-23Zr	0,569	0,08
17Ta-20Zr	0,693	0,137



а



б

Рисунок 5.1 - Зависимость потери массы испытуемых материалов от времени погружения в кипящий концентрированный раствор азотной кислоты: а - пассивирующиеся образцы в сопоставлении с титаном; б - не пассивирующиеся образцы



При содержании легирующих элементов 22 % *Ta* и 18 % *Zr* изменяется характер растворения материала. Явного снижения скорости коррозии после 24 часов испытания не наблюдалось (рисунок 5.1 б). Однако скорость коррозии образца с увеличением времени погружения постепенно замедлялась, что свидетельствует о более длительном периоде пассивации сплавов данного состава. Предположительно происходит постепенное растворение менее стойкого оксида титана с оставлением на поверхности более стойких оксидов тантала и циркония. При этом скорость коррозии замедляется за счет того, что количество и площадь менее стойких участков постоянно уменьшается.

Механизм непрерывного растворения, наблюдающегося для образцов сравнения и  $48Ta-20Zr$ , может быть предположительно объяснен в результате микроскопических исследований материалов подвергнутых коррозии поверхностей. На поверхности пластин из тантала, циркония и двукратно наплавленного слоя  $48Ta-20Zr$  следов коррозионного разрушения не обнаружено. Об этом свидетельствует полное сохранение рисок, нанесенных на стадии механической подготовки (рисунок 5.2 а-г). Такое поведение объясняется наличием пассивирующей пленки. В то время, как для образцов из титана ВТ1-0 наблюдается общая коррозия (рисунок 5.2 д, е). На это указывает большое количество очагов повреждения, равномерно распределенных по всей поверхности образца.

Исследование поверхности пассивирующихся образцов показало следующее. Коррозия образца  $35Zr$  сопровождается вспучиванием и расслоением материала (рисунок 5.3 а, б). Данный вид коррозии проявляется в тех случаях, когда формирующаяся пленка испытывает сильные напряжения сжатия из-за большой разницы в объемах металлов и их оксидов [181]. Кроме того, детальное изучение поверхности показало, что отслоившийся материал состоит не только из оксидной пленки, а также представлен достаточно толстым слоем сплава, имеющим пластинчатое строение (рисунок 5.3 в, г). Образование толстого отслоившегося материала можно объяснить высокой адгезией пленки к металлу, в результате которой часть металла тянется вместе с оксидом под действием напряжений.

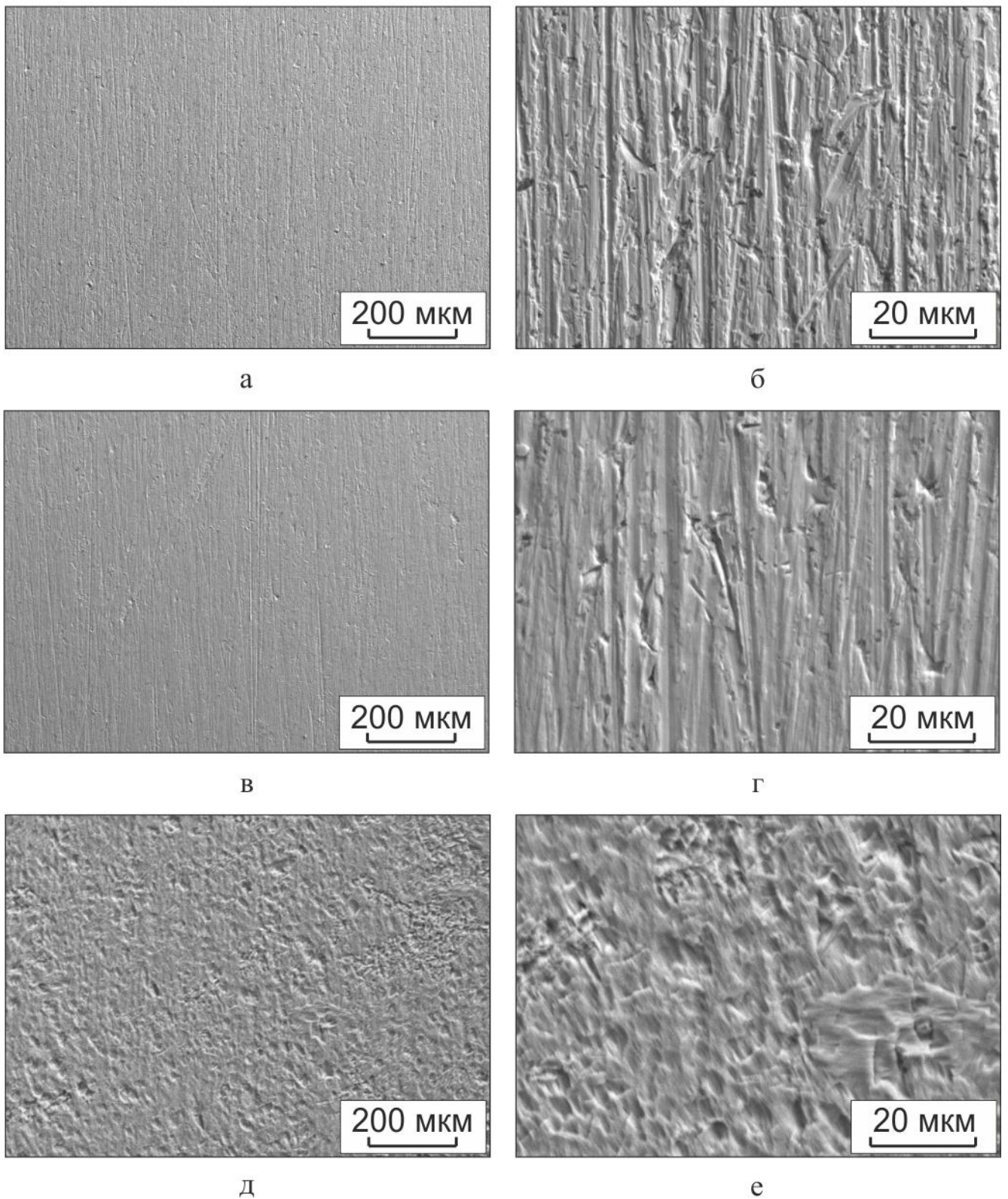


Рисунок 5.2 - Поверхность металлов после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем концентрированном растворе азотной кислоты:

а, б - тантал; в, г - цирконий; д, е - титан ВТ1-0

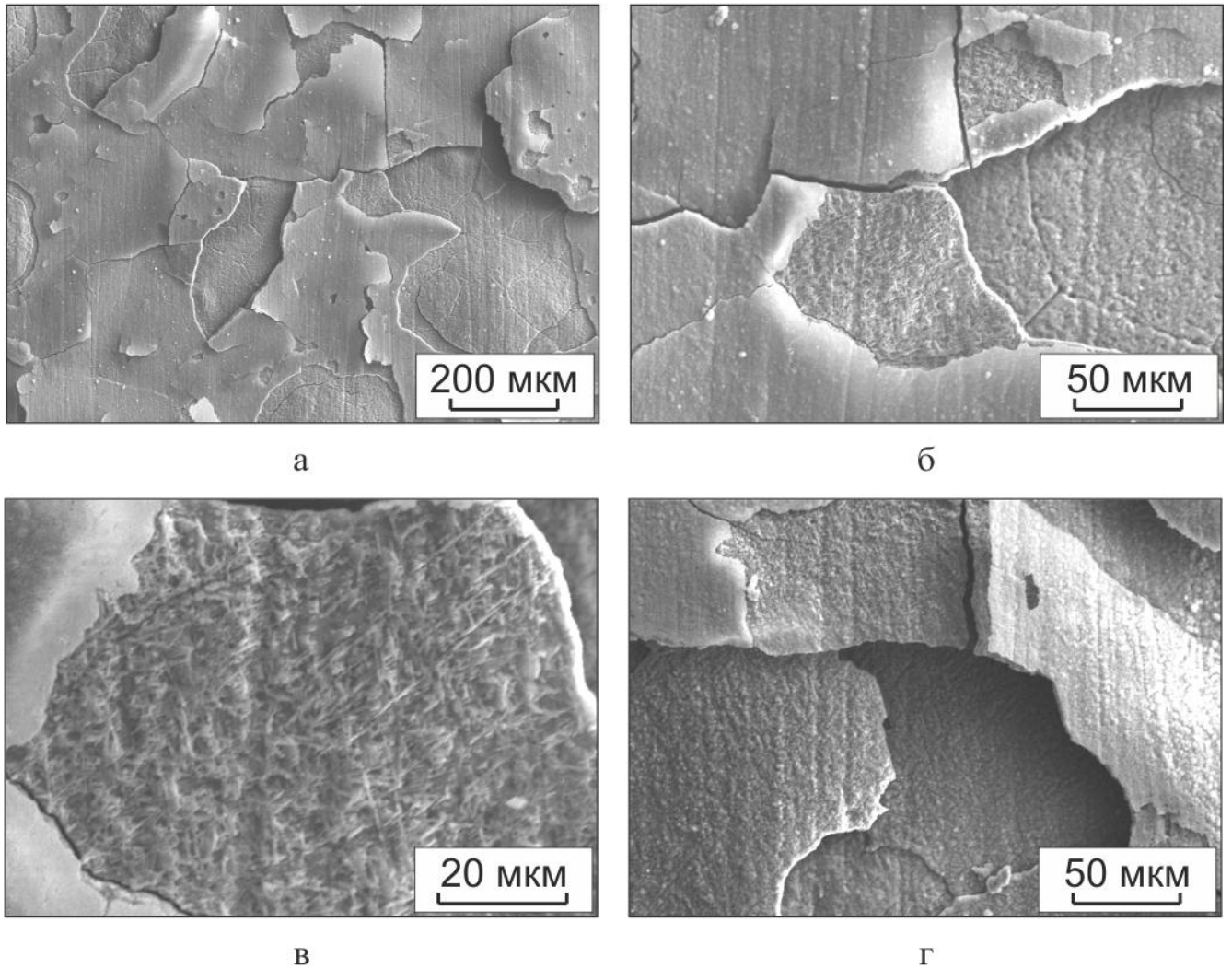


Рисунок 5.3 - Поверхность слоя  $35Zr$  после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем концентрированном растворе азотной кислоты

После окисления и отслоения первого слоя, аналогично нему, образуется оксидная пленка на оголившемся втором слое, и он отслаивается вследствие напряжений. При этом происходит одновременное подтравливание материала через дефекты и границы зерен. Предположительно, отслаивающийся материал покрыт пассивирующей пленкой, вследствие чего потеря веса образца  $35Zr$  не столь значительна.

Частичная замена циркония танталом в слое приводят к значительному изменению механизма коррозионного разрушения поверхности. Оксидная пленка, формирующая на сплавах  $4Ta-28Zr$ ,  $8Ta-25Zr$  и  $12Ta-23Zr$  (рисунок 5.4 а-е) практически не содержит дефектов и отслоений. При концентрации легирующих элементов 17 %  $Ta$  и 20 %  $Zr$  коррозия сплава сопровождается растрескиванием сформированного оксида (рисунок 5.5 а, б). Следует отметить, что трещины в пленке образуются преимущественно в определенных направлениях. Сопоставляя снимки образца  $17Ta-20Zr$ , полученные при металлографических исследованиях, и поверхности после коррозионных испытаний, можно предположить, что трещины распространяются вдоль пластин закаленной  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) – фазы. Дальнейшее увеличение содержания тантала и снижение циркония приводит к увеличению ширины трещин, которые с течением времени соединяются в сетку (рисунок 5.5 в-е). Тем не менее, для образца с наибольшей степенью растрескивания, но высокой степенью легирования наблюдается уменьшение скорости коррозии. Такое поведение можно объяснить наличием двух действующих противоположно механизмов. С одной стороны, увеличение степени легирования приводит к увеличению степени растрескивания поверхности, с другой стороны оно обеспечивает формирование более стойкой защитной пленки.

На основании проведенных испытаний можно заключить, что поверхностное легирование танталом и цирконием практически не приводит к увеличению коррозионной стойкости в концентрированной кипящей азотной кислоте за исключением состава с максимальной степенью легирования, получаемого двукратной наплавкой. Такое поведение легированных материалов может быть объяснено противоположно действующими механизмами коррозии: увеличением степени растрескивания с ростом степени легирования и ростом степени защиты образующейся оксидной пленки.

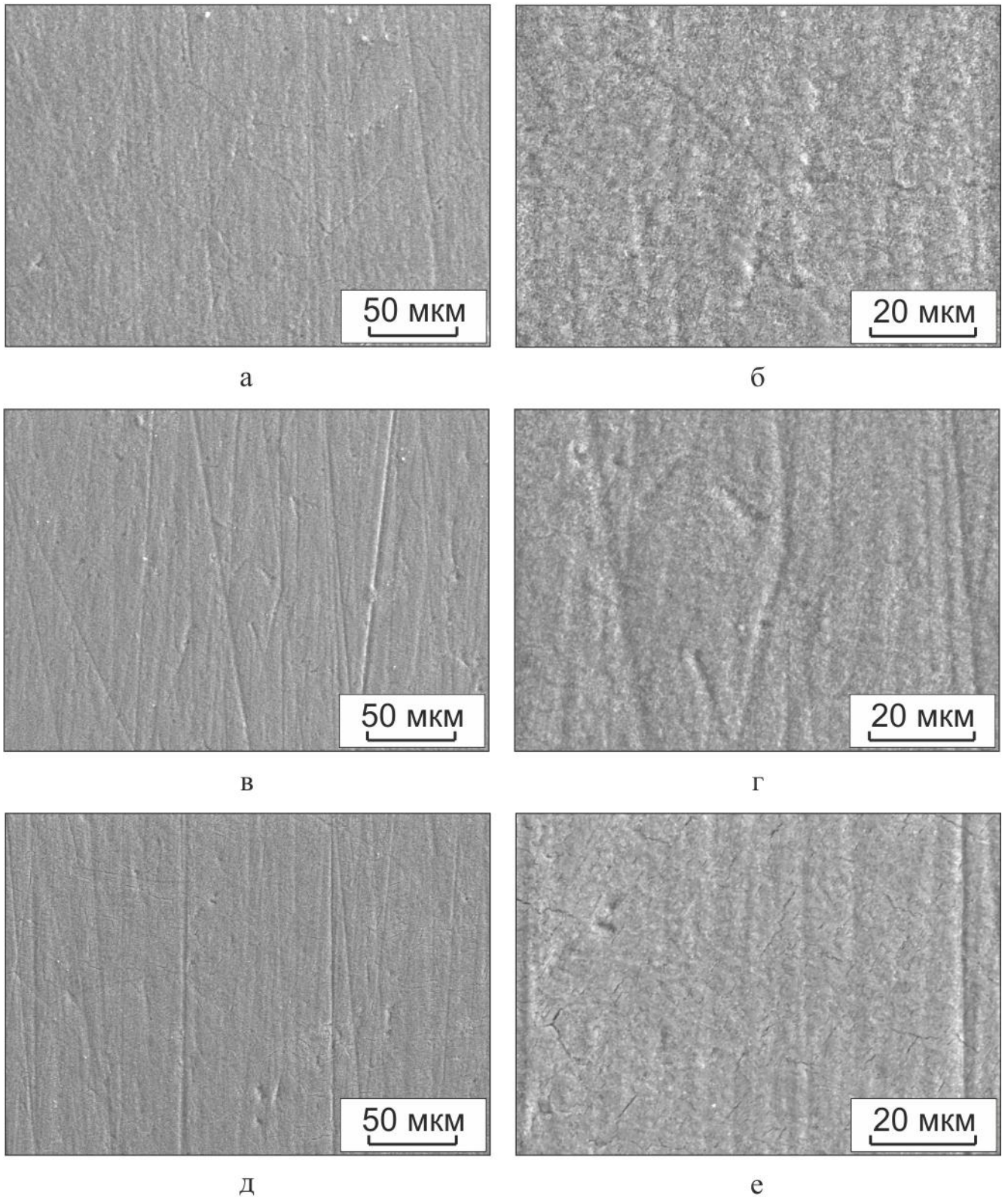
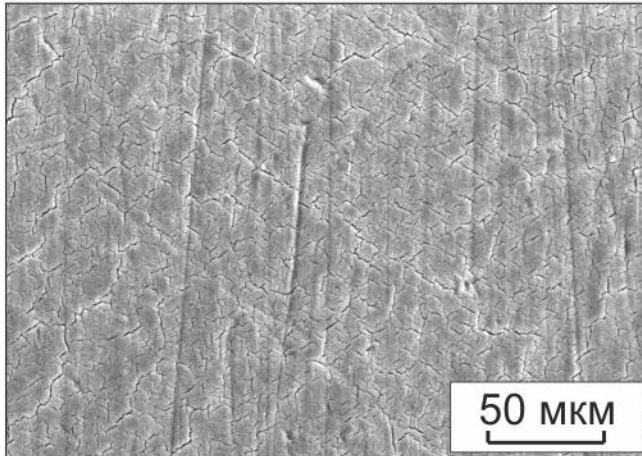
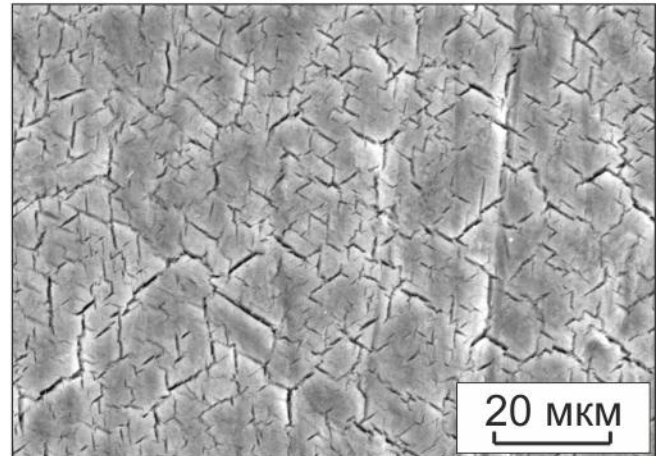


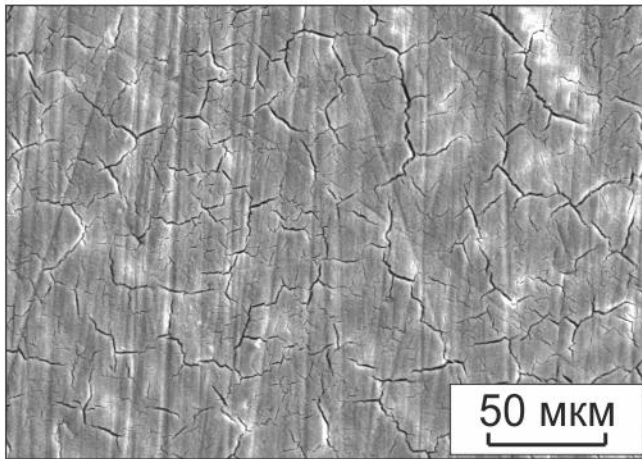
Рисунок 5.4 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем концентрированном растворе азотной кислоты: а, б - слой  $4Ta-28Zr$ ; в, г - слой  $8Ta-25Zr$ ; д, е - слой  $12Ta-23Zr$



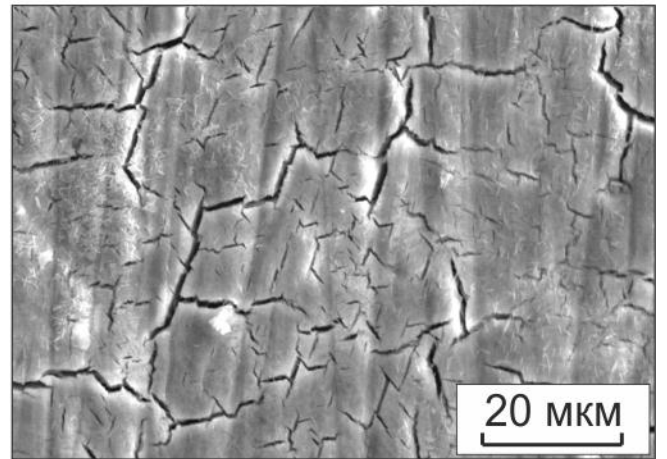
а



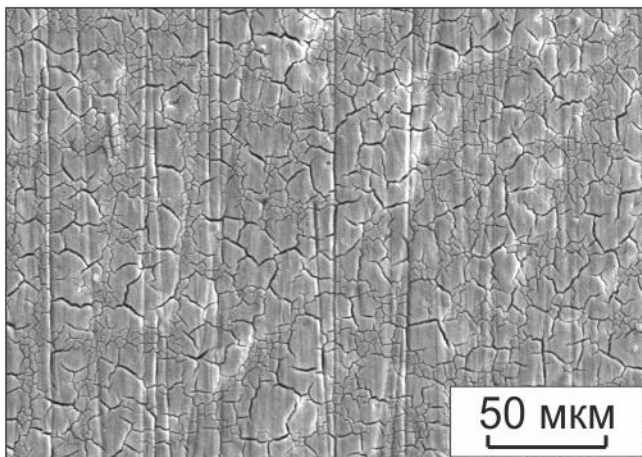
б



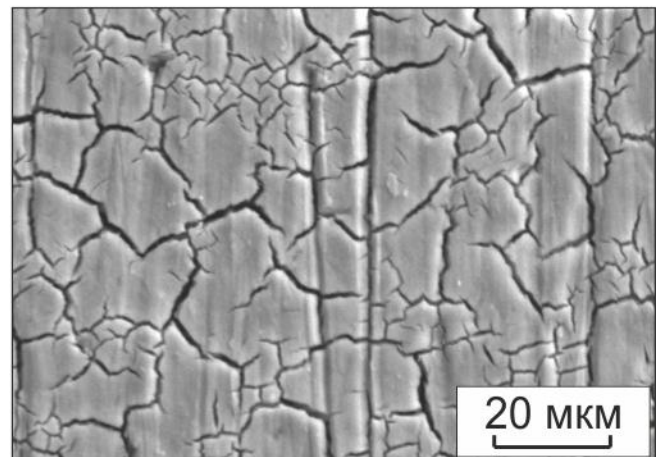
в



г



д



е

Рисунок 5.5 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем концентрированном растворе азотной кислоты:

а, б - слой  $17Ta-20Zr$ ; в - слой  $22Ta-18Zr$ ; г -  $26Ta-15Zr$ ; д, е - слой  $31Ta-12Zr$

Увеличение коррозионной стойкости поверхности технически чистого титана возможно при двукратной наплавке *Ta-Zr* порошковой смеси. Скорость коррозии при реализации многопроходной обработки снижается до 6 мкм/год и становится сопоставимой со скоростью коррозии тантала и циркония.

## **5.2 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящих растворах соляной кислоты**

Технически чистый титан обладает низким уровнем коррозионной стойкости в кипящих растворах соляной кислоты. Металл стоек только в растворах *HCl* концентрация которых не превышает 0,5 %. Реакция взаимодействия с титаном сопровождается образованием растворимых солей титана и выделением водорода. Таким образом, данная среда является одной из самых агрессивных по отношению к титану.

Для оценки коррозионной стойкости в кипящем растворе соляной кислоты был выбран широкий диапазон концентраций (5, 10, 20 и 30 %). Испытания проводились в течение 50 минут, поскольку данного времени достаточно для надежной фиксации потерь в массе образцов. Каждые 10 минут осуществлялось контрольное взвешивание. Замена агрессивного раствора в ходе эксперимента не проводилась вследствие линейного характера растворения титана в кипящей соляной кислоте на протяжении длительного времени. Кроме того, даже при полном растворении пластинки титана в самом концентрированном растворе (30 %) непрореагировавшая кислота будет более чем в восьмикратном избытке по отношению к прореагировавшей. Материалами сравнения в эксперименте служили образцы, приготовленные из технически чистого титана, тантала и циркония. Поскольку двукратно наплавленный слой тантала и циркония обладает значительно более высокой стойкостью в соляной кислоте, чем однослойные материалы, время испытания для него было увеличено до 5 часов, а контрольное взвешивание проводилось каждый час.

Результаты коррозионных испытаний *Ti-Ta-Zr* сплавов и материалов сравнения представлены в таблице 5.3. Наибольший уровень коррозионной стойкости в кипящих растворах кислот был зафиксирован на образцах, изготовленных из технически чистого циркония и тантала. Изменений в массе пластин тантала на протяжении всех экспериментов не обнаружено. Для образцов из металлического циркония скорость коррозии в 5 и 10 % *HCl* составила 0,022 мм/год, в 20 и 30 % - 0,044 мм/год. Титан ВТ1-0 показал самую низкую коррозионную стойкость в растворах *HCl* различной концентрации. Скорость коррозии титана в 5 и 10 % соляной кислоте составила 13,8 и 35,1 мм/год соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты интенсивность растворения металла увеличивается на порядок. Так в кипящих 20 и 30 % растворах скорость коррозии была 242,6 и 389,2 мм/год соответственно.

Следует отметить, что относительная коррозионная стойкость для образцов из циркония, тантала и слоя *48Ta-20Zr* рассчитывалась по отношению к титану, испытанному в течение 5 часов, а не 50 мин, как для остальных образцов. Скорость коррозии титана при погружении на 5 часов в кипящий 5 и 10 % *HCl* составила 12,5 и 48,2 мм/год соответственно. В 20 % растворе скорость коррозии была 338,4 мм/год. Соляная кислота концентрации 30 % разрушала поверхность титана ВТ1-0 со скоростью 454,4 мм/год. Данные полученные при испытании в течение 5 часов немного отличаются от данных приведенных в таблице 5.3 для технически чистого титана, испытанного в течение 50 минут. Этот факт является характерным для титана, скорость коррозии которого в солянокислых растворах, даже при тщательно проведенных экспериментах, может отличаться в 1,5 – 2 раза [29]. В данной работе отличие было меньше чем в 1,4 раза.

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка *Ta-Zr* порошковых смесей способствует повышению уровня коррозионной стойкости титана в кипящих растворах соляной кислоты в диапазоне концентраций 5...30 %. Наибольший эффект наблюдается в 5 % *HCl*. Однако, практически во всех случаях скорость коррозии однократно наплавленных сплавов больше 1 мм/год, что не позволяет рекомендовать данный материал для эксплуатации в подобных условиях.



Таблица 5.3 – Скорость коррозии поверхностно легированных танталом и цирконием слоев, а также образцов сравнения в кипящих растворах соляной кислоты различной концентрации

Материал	Скорость коррозии (мм/год) и относительная коррозионная стойкость (ОКС)							
	5 % <i>HCl</i>		10 % <i>HCl</i>		20 % <i>HCl</i>		30 % <i>HCl</i>	
	мм/год	ОКС	мм/год	ОКС	мм/год	ОКС	мм/год	ОКС
Титан ВТ1-0	13,8	1	35,1	1	242,6	1	389,2	1
35Zr	1,8	7,7	9,9	3,5	74,3	3,3	275,1	1,4
4Ta-28Zr	1,2	11,5	11,8	3	69,9	3,5	240,4	1,6
8Ta-25Zr	1	13,8	10,7	3,3	69,4	3,5	224,4	1,7
12Ta-23Zr	1	13,8	9	3,9	72,4	3,4	148,5	2,6
17Ta-20Zr	0,8	17,3	8,8	4	80,5	3	171,4	2,3
22Ta-18Zr	0,6	23	8,5	4,1	83,7	2,9	194,2	2
26Ta-15Zr	0,4	34,5	5,4	6,5	73,3	3,3	251	1,6
31Ta-12Zr	0,1	138	1,9	18,5	57,6	4,2	239,4	1,6
48Ta-20Zr*	0,017	735	0,156	309	0,191	1770	2,374	191
Цирконий*	0,022	568	0,022	2191	0,041	8250	0,041	11080
Тантал*	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-

Примечание: \* - испытания проводились в течение 5 часов

Исключения составляют большая часть образцов испытанных в кипящей 5 % *HCl*. Слои, состав которых изменяется диапазоне 8...26 % *Ta* и 25...12 % *Zr* растворяются под действием агрессивного раствора со скоростью 0,4...1 мм/год (таблица 5.3). Подобная скорость коррозии позволяет применять данный материал при условии его замены раз в год. Для образца 31*Ta*-12*Zr* показатель коррозии составит 0,1 мм/год, что в 138 раз ниже, чем для титана ВТ1-0. Из такого сплава можно изготавливать изделия, эксплуатируемые в течение длительного срока (более 10 лет).

Создание *Ti-Zr* слоя с концентрацией *Zr* 35 % позволяет повысить коррозионную стойкость металла основы в 3,5 раза в кипящей 10 % *HCl*. Результаты для 35*Zr* хорошо согласуются с литературными данными экспериментов по определению коррозионной стойкости *Ti-Zr* сплавов с различным соотношением компонентов испытанных в кипящем растворе 10 % соляной кислоты [33; 90]. Показатель коррозии для сплава близкого состава приблизительно в 5 раз ниже, чем для титана. Кроме того, полученные значения скорости коррозии для сплава 35*Zr* попадают в диапазон приведенный в [28; 40] для той же концентрации кислоты (50...5 мм/год для сплавов с 1...50 % *Zr*).

Следует отметить, что проведенные ранее коррозионные испытания в 10 % *HCl* на титан-танталовых слоях свидетельствуют о высокой скорости коррозии, которая изменялась от 61,7 до 179,9 мм/год при изменении концентрации тантала в поверхностном сплаве от 22,4 % до 3,9 % [151]. Сопоставляя эти данные с данными полученными для слоев системы *Ti-Ta-Zr* можно сделать вывод о том, что одновременное поверхностное легирование титана танталом и цирконием снижает интенсивность растворения более чем на порядок по сравнению со слоями, сформированными легированием только танталом.

Несмотря на высокую скорость коррозии поверхностных слоев в широком диапазоне концентраций можно выявить ряд особенностей. Коррозионная стойкость сплавов в 5 и 10 % *HCl* увеличивается с увеличением содержания тантала при одновременном снижении концентрации циркония. В то же время в 20 и 30 % растворах соотношение легирующих элементов в наплавленном слое практически не влияет на скорость коррозии.

Другой особенностью является то, что с увеличением концентрации кислоты относительная коррозионная стойкость (по отношению к титану, испытанному в аналогичных условиях), снижается. Так в 5 % растворе максимальный эффект от защиты электронно-лучевой наплавкой достигается на слое с 31*Ta*-12*Zr*, скорость коррозии которого в 138 ниже, чем у титана ВТ1-0. В то время как в 30 % кислоте создание поверхностного сплава позволяет увеличить стойкость материала лишь в 2,6 раза.

Значительное увеличение коррозионной стойкости технически чистого титана возможно при двукратной наплавке. Такой подход позволяет увеличить содержание легирующих элементов, что приводит к существенному снижению интенсивности растворения поверхности защищаемого материала. В 5...20 %  $HCl$  скорость коррозии слоя  $48Ta-20Zr$  менее 0,2 мм/год, что в 309...1770 раза ниже, чем у титана ВТ1-0, а расчетный срок эксплуатации составляет более 5 лет. В 30 % растворе применять сплав не рекомендуется из-за высокой скорости коррозии, которая превышает значение 2 мм/год. При этом слой  $48Ta-20Zr$  показывает высокий уровень относительной коррозионной стойкости. Его скорость коррозии в 191 раз ниже скорости коррозии титана ВТ1-0.

Анализ зависимости потери массы образцов от времени испытания свидетельствует о преимущественно линейном характере растворения всех материалов в кипящих растворах соляной кислоты концентраций 5, 10 и 20 % (рисунок 5.6). Такое поведение характерно для материалов, на которых либо не образуется защитная пленка, либо формирующийся пассивный слой является достаточно рыхлым, что не препятствует химическим процессам, протекающим на границе раздела [182].

После коррозионных испытаний поверхность исследуемых материалов анализировалась на растровом электронном микроскопе. Для образцов, изготовленных из технически чистого тантала и циркония характерно полное сохранение рисок, нанесенных в процессе подготовки, вне зависимости от концентрации агрессивной среды (рисунок 5.7 а-г). В то время как поверхность технически чистого титана подвержена сильному травлению даже в самом разбавленном растворе  $HCl$ . Об этом свидетельствует отсутствие следов механической обработки, а также образование множества очагов коррозии (рисунок 5.8 а, б). С увеличением концентрации кислоты повреждение металла увеличивается, на что указывает формирование более развитого рельефа поверхности (рисунок 5.8 в, г).

Поверхность слоев с различным соотношением тантала и циркония после испытания в 5 %  $HCl$  также характеризуется сохранением рисок, нанесенных на этапе подготовки (рисунок 5.9). Изучение материалов при больших увеличениях показало, что при концентрации 12 %  $Ta$  и 23 %  $Zr$  на фоне рисок выявляется пластинчатое строение сплава (рисунок 5.9 г).

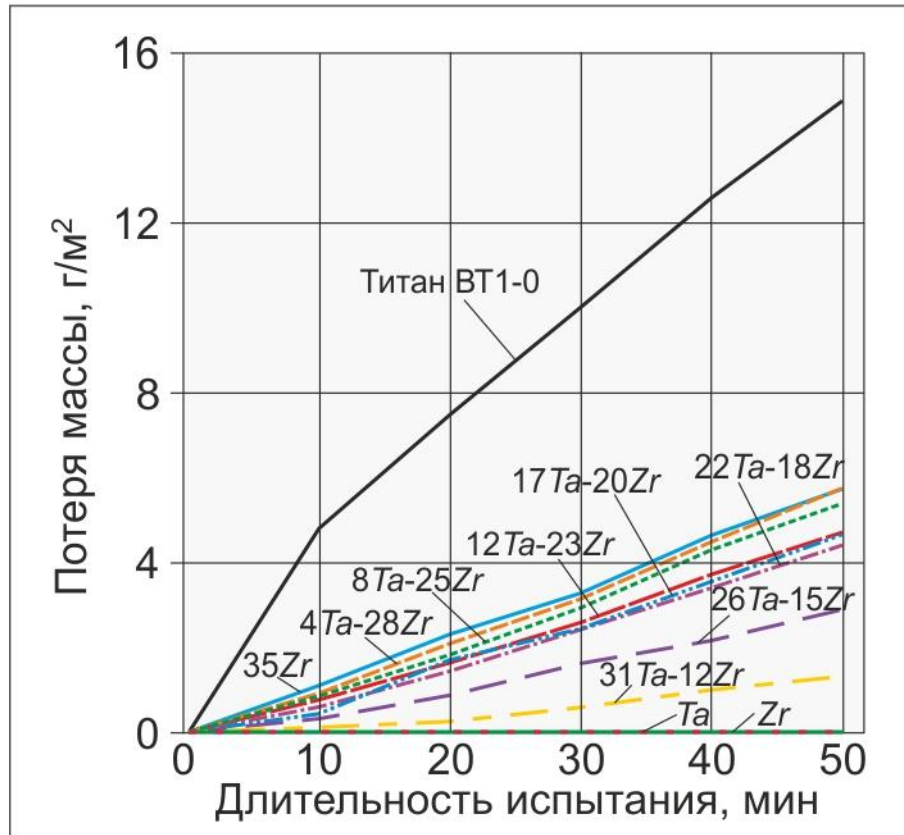


Рисунок 5.6 - Типичная зависимость потери массы испытуемых материалов от времени погружения в кипящие растворы соляной кислоты на примере 10 %-го раствора (линия растворения для технически чистого тантала и циркония совпадают с осью времени)

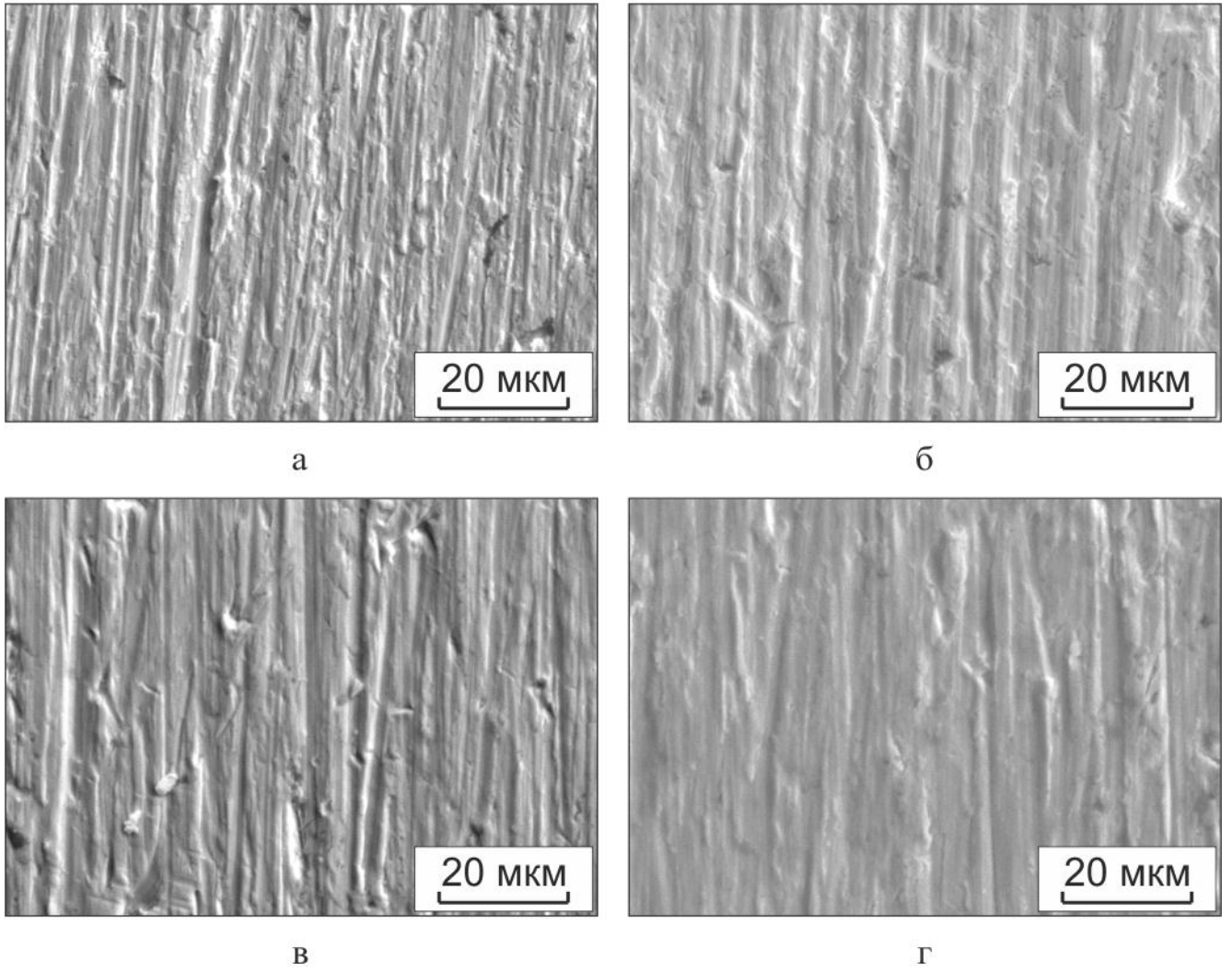


Рисунок 5.7 - Поверхность тантала и циркония после испытаний на коррозионную стойкость в кипящих растворах соляной кислоты:

а - тантал в 5 %  $HCl$ ; б - тантал в 20 %  $HCl$ ; в - цирконий в 5 %  $HCl$ ;  
г - цирконий в 20 %  $HCl$

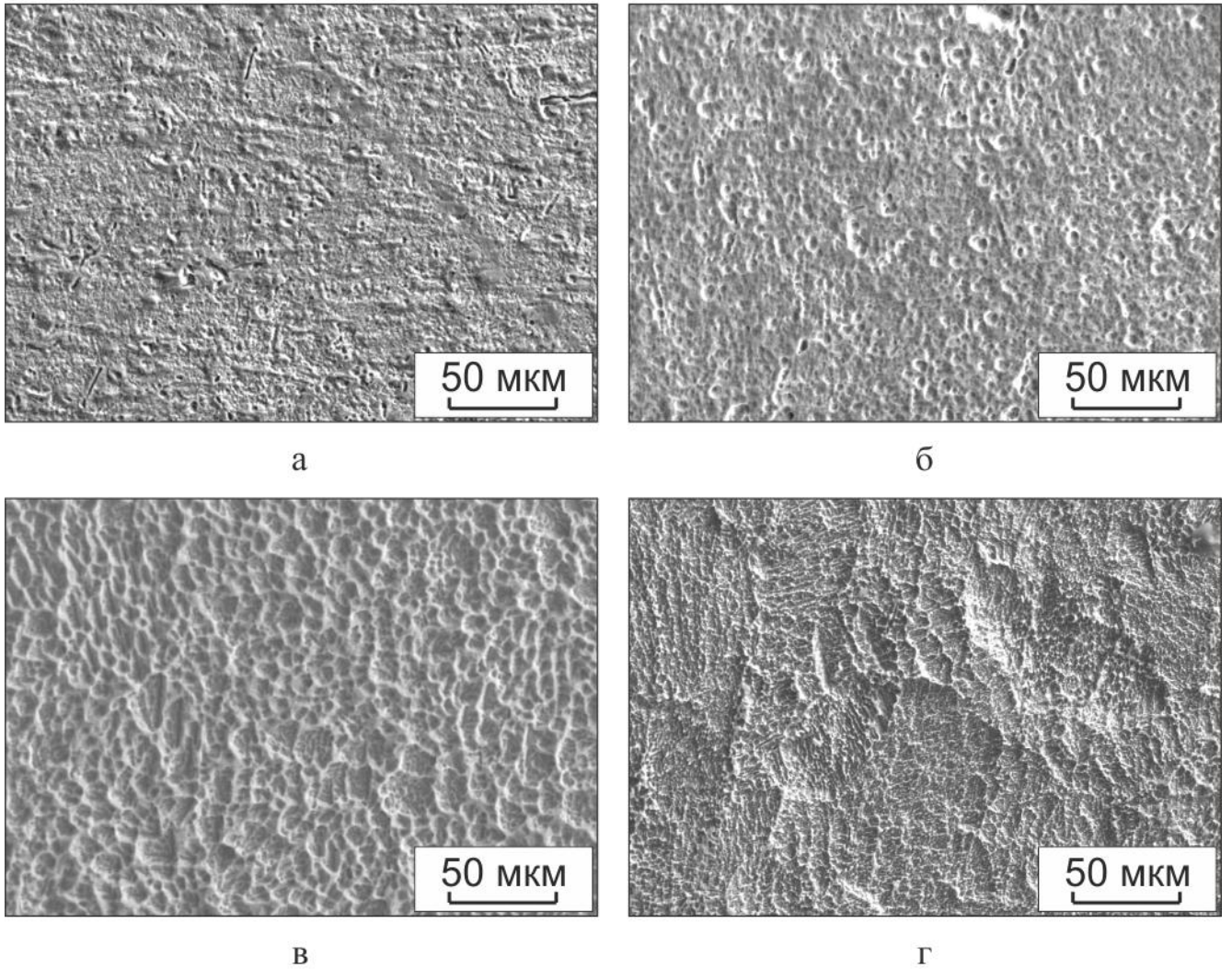
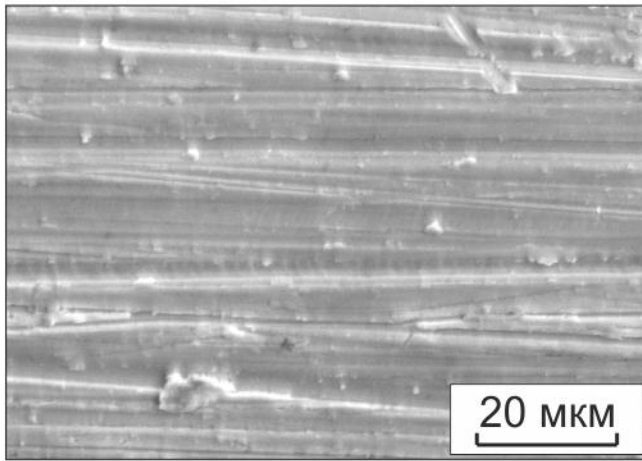
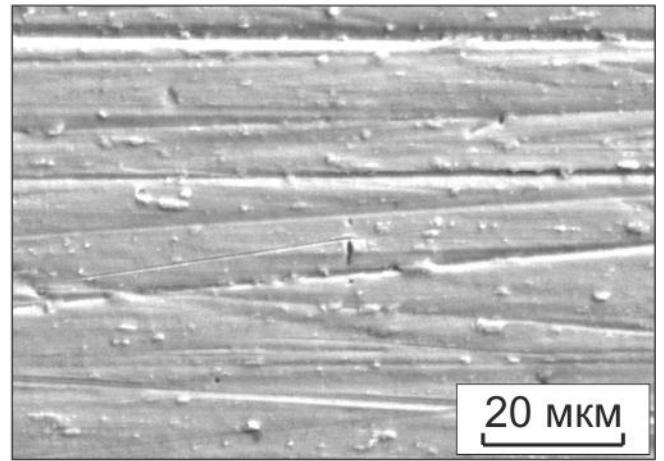


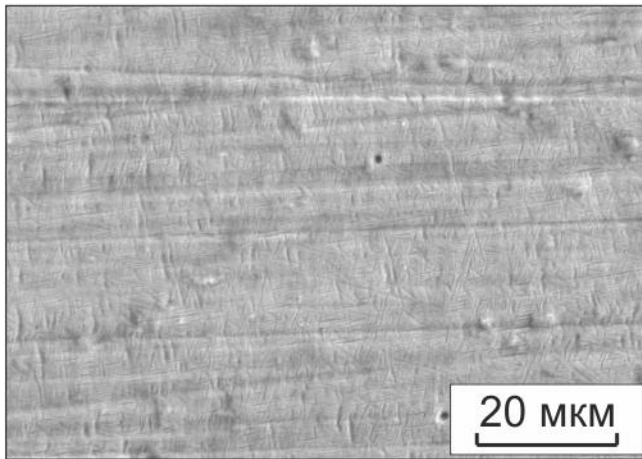
Рисунок 5.8 - Поверхность технически чистого титана после испытаний на коррозионную стойкость в кипящих растворах соляной кислоты различной концентрации: а - 5 %  $HCl$ ; б - 10 %  $HCl$ ; в - 20 %  $HCl$ ; г - 30 %  $HCl$



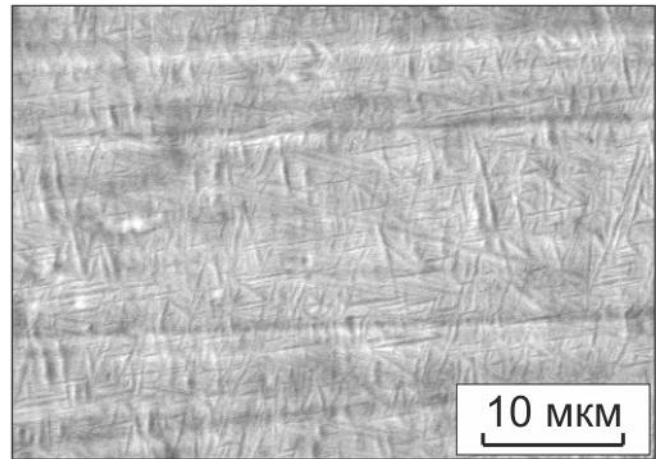
а



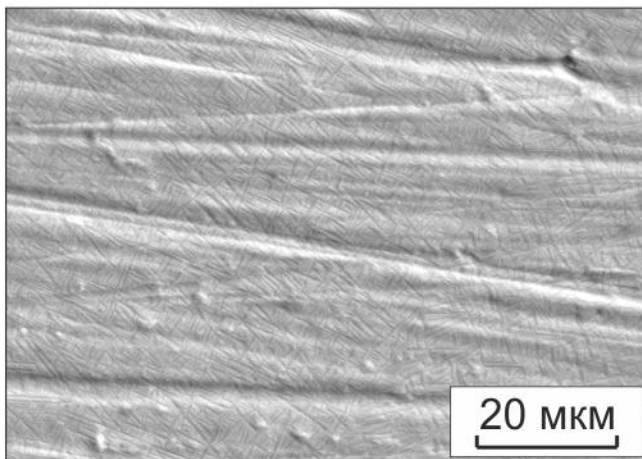
б



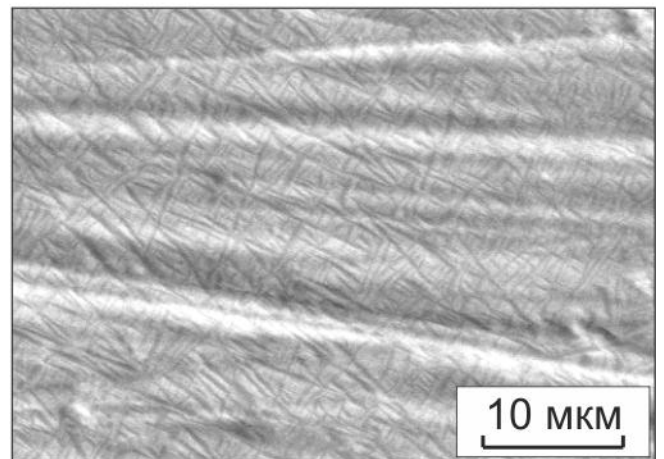
в



г



д



е

Рисунок 5.9 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 5 % растворе соляной кислоты: а -  $31Ta-12Zr$ ; б -  $26Ta-15Zr$ ; в, г -  $12Ta-23Zr$ ; д, е -  $35Zr$

Структура сильнее проявляется за счет вытравливания материала при повышении концентрации циркония и снижении содержания тантала вплоть до полного исключения его из сплава (рисунок 5.9 е).

Увеличение концентрации агрессивной среды до 10 % способствует более интенсивному травлению поверхности материала. Так для *Ti-Zr* слоя и слоев, состав которых лежит в диапазоне 4...22 % *Ta* и 28...18% *Zr*, характерна пластинчатая морфология поверхности (рисунок 5.10 а-в). В то время как для слоев с концентрацией тантала *26Ta-15Zr*, *31Ta-12Zr* и *48Ta-20Zr* следов коррозионного взаимодействия практически не зафиксировано (рисунок 5.10 г-е).

В более концентрированном растворе 20 % соляной кислоты механизм коррозионного разрушения однослойных материалов существенно отличается. Для образцов состава *35Zr* и *4Ta-28Zr* наблюдается межкристаллитная коррозия в сочетании с общей коррозией по всей поверхности слоя (рисунок 5.11 а). При концентрации 12 % *Ta* – 23 % *Zr* и 17 % *Ta* – 20 % *Zr* на образцах образуется дефектная пленка с большим количеством трещин образующих сетку (рисунок 5.11 б, в). При этом межкристаллитная коррозия материала сохраняется (рисунок 5.11 б). Дальнейшее увеличение содержание тантала способствует устранению зернограничного вытравливания сплава (рисунок 5.11 г). Кроме того, визуально снижается количество трещин в пленке. Для двухслойного образца *48Ta-20Zr* на поверхности после испытаний практически не наблюдается следов коррозии, о чем свидетельствует сохранение рисок от механической обработки (рисунок 5.11 д). Разрушение материала на этом образце фиксируется при больших увеличениях, при которых обнаруживается селективное вытравливание междендритных областей с образованием небольшого количества язв, распространяющихся радиально (рисунок 5.11 е).

Поверхность *Ti-Ta-Zr* слоев, испытанных в кипящем 30 % *HCl* представлена на рисунке 5.12 а-в. Образцы состава *35Zr* и *4Ta-28Zr – 17Ta-20Zr* в агрессивной среде подвержены общей коррозии, которая равномерно разрушает исследуемый материал (рисунок 5.12 а, б). Формирование рельефа на поверхности является следствием ликвации в наплавленном слое, в результате чего междендритное пространство более интенсивно вытравливается, чем оси дендритных кристаллов.



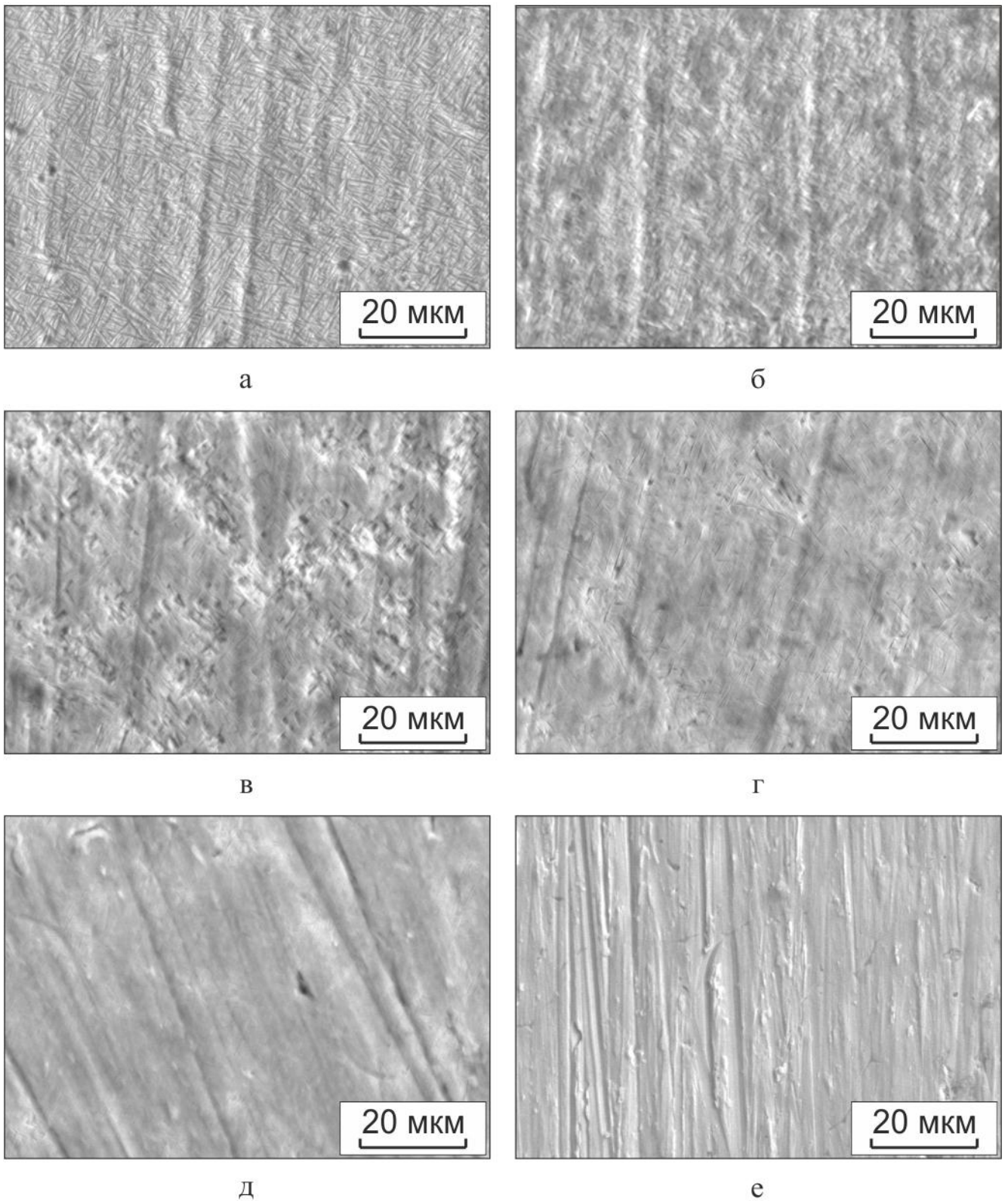
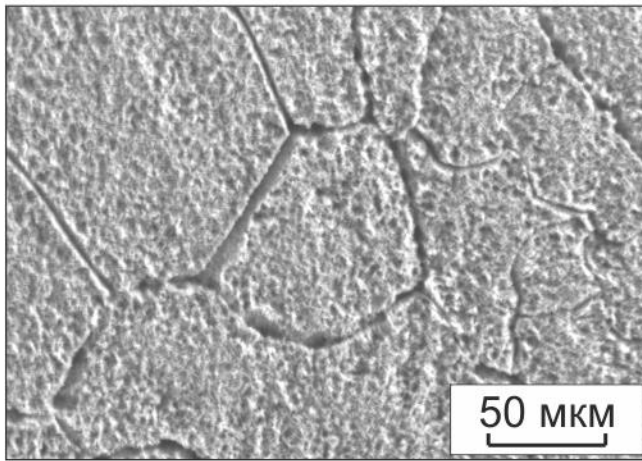
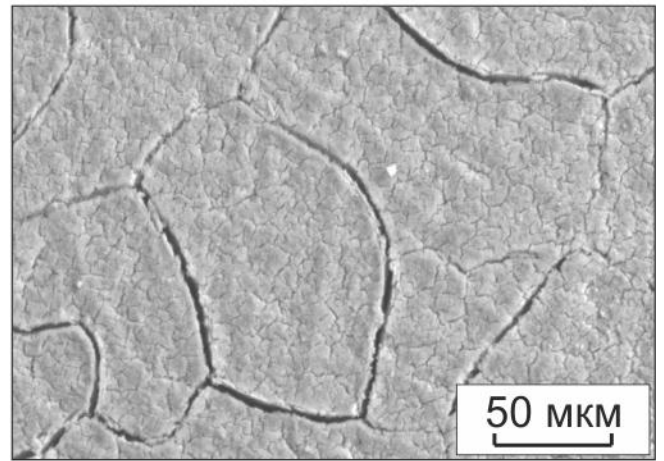


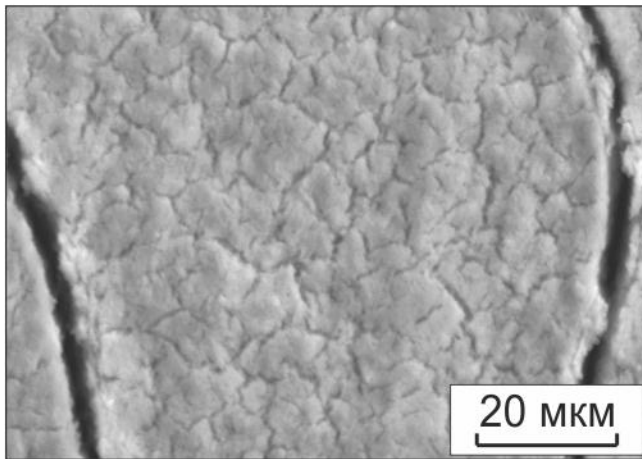
Рисунок 5.10 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 10 % растворе соляной кислоты: а - 35Zr; б - 12Ta-23Zr; в - 22Ta-18Zr; г - 26Ta-15Zr; д - 31Ta-12Zr; е - 48Ta-20Zr



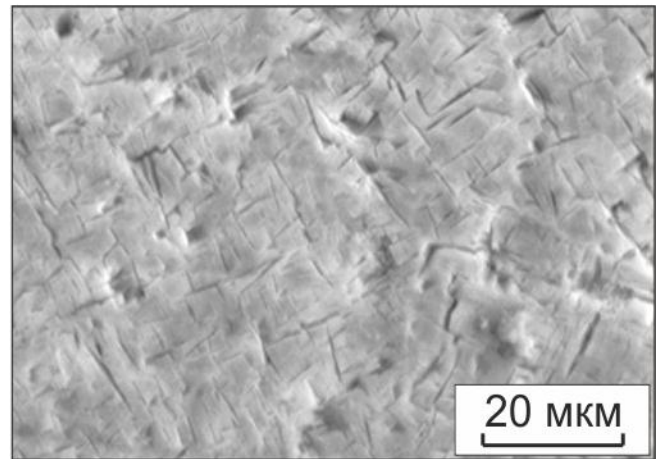
а



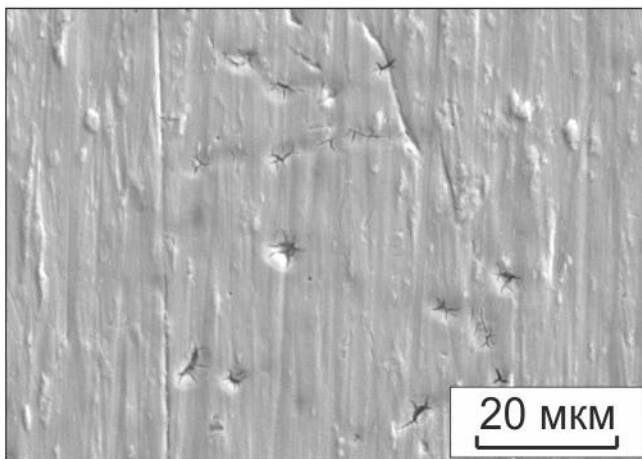
б



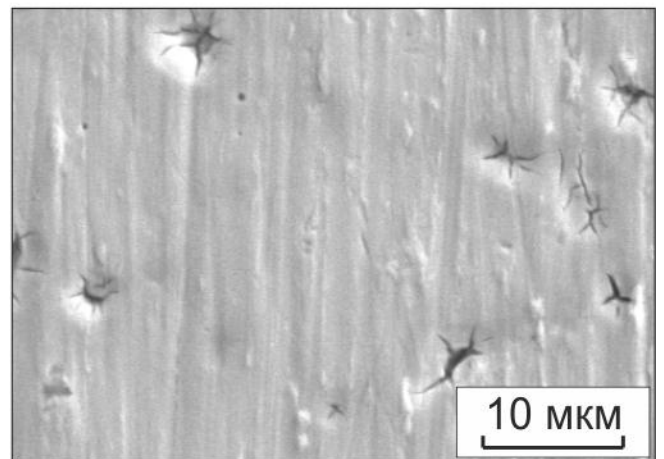
в



г

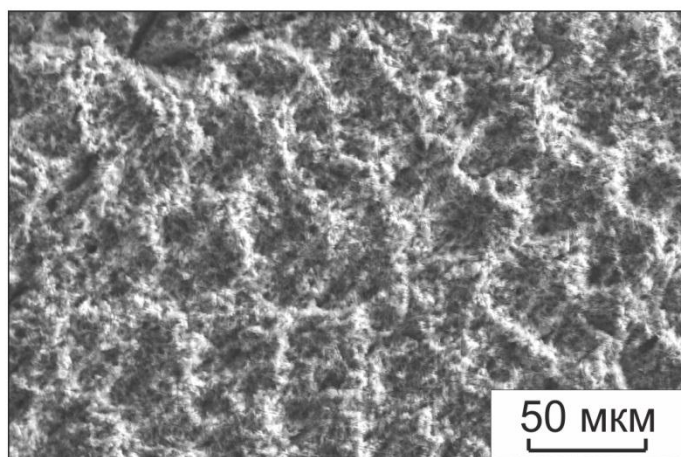


д

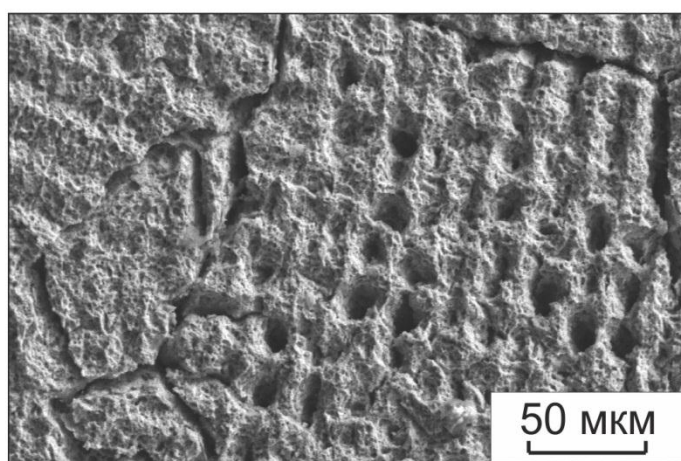


е

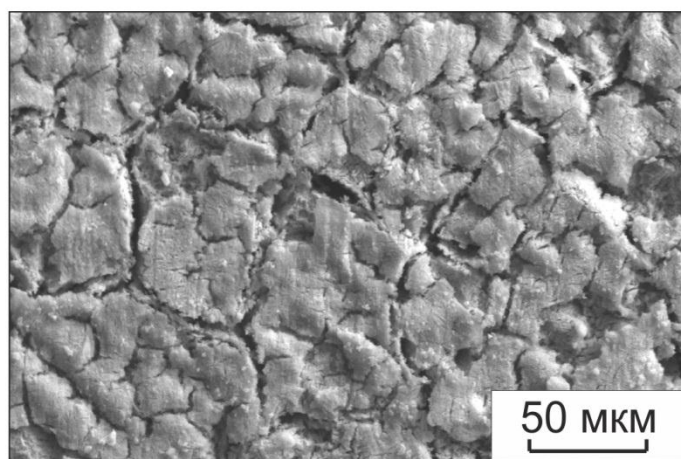
Рисунок 5.11 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 20 % растворе соляной кислоты: а - 35Zr; б, в - 12Ta-23Zr; г - 22Ta-18Zr; д, е - 48Ta-20Zr



а



б

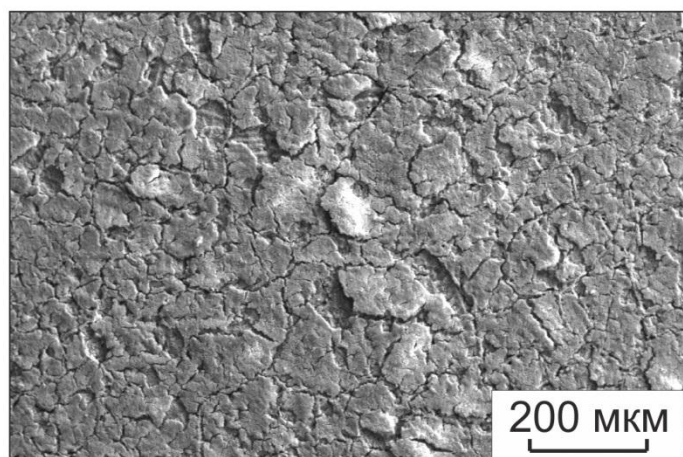


в

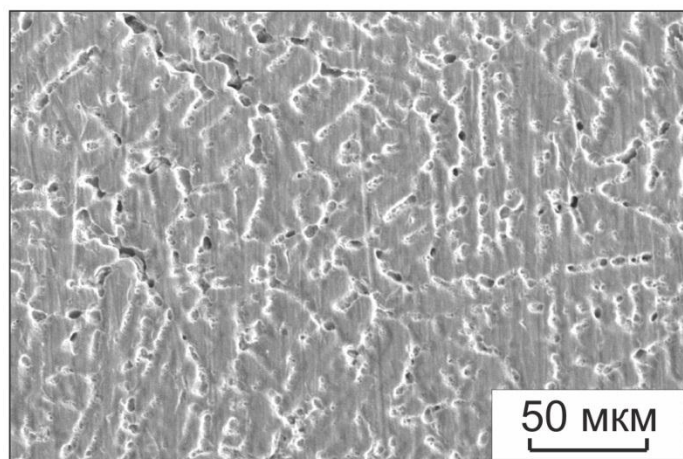
Рисунок 5.12 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 30 % растворе соляной кислоты: а -  $35Zr$ ; б -  $17Ta-20Zr$ ; в -  $22Ta-18Zr$

Слои, концентрация которых лежит в диапазоне 22...31 % *Ta* и 18...12 % *Zr*, в процессе испытания покрываются рыхлой пленкой (рисунок 5.12 в). При этом также наблюдаются участки, имеющие рельефное строение, которые вскрываются при растворении пленки в данной области (рисунок 5.13 а). Двухслойный образец 48*Ta*-20*Zr* под действием агрессивной среды разрушается преимущественно по междендритным областям (рисунок 5.13 б, в). Данные области с течением времени сливаются друг с другом с образованием сетки. В отличие от слоев, приведенных на рисунке 5.12 а, б, поверхность после коррозии двукратно наплавленного материала не является развитой.

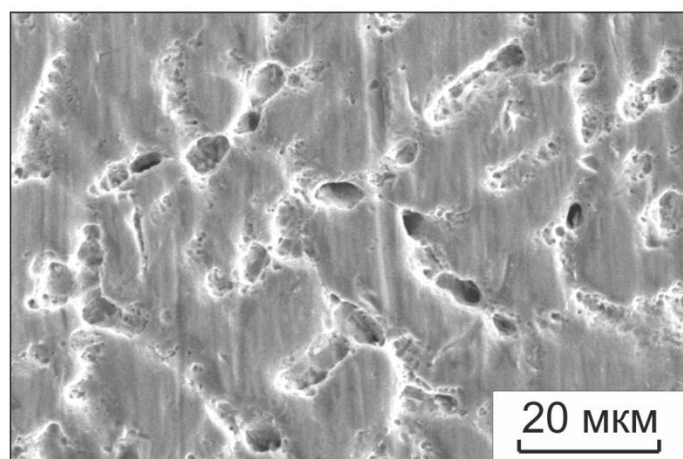
Коррозионные испытания однослойных *Ti-Ta-Zr* материалов проведенные в кипящих растворах соляной кислоты свидетельствуют о преимущественно низкой стойкости наплавленных слоев. Высоким уровнем коррозионной стойкости обладал только образец 31*Ta*-12*Zr* в 5 % растворе *HCl*, скорость коррозии которого составила 0,1 мм/год. Удовлетворительную стойкость в 5 % растворе показали сплавы 8*Ta*-25*Zr* – 26*Ta*-15*Zr*, скорость коррозии которых находилась в диапазоне 0,4...1 мм/год. Эксплуатация изделий, изготовленных из таких сплавов в условиях непрерывного воздействия агрессивной среды возможна только при постоянной замене их раз в год. В более концентрированных растворах скорость коррозии слоев всех составов была более 1 мм/год, что не может обеспечить надежную и безопасную работу при длительной эксплуатации. Для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости поверхности в работе была реализована двухпроходная электронно-лучевая наплавка. Двукратная наплавка порошков тантала и циркония способствует значительному снижению скорости коррозии (менее 0,2 мм/год) в кипящих 5...20 % растворах *HCl*. Расчетный срок службы изделия, изготовленного из такого материала, составит не менее 5 лет. При массовой доле кислоты 30 % сплав не рекомендуется применять из-за высокой скорости растворения, превышающей 2 мм/год.



а



б



в

Рисунок 5.13 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 30 % растворе соляной кислоты: а -  $26Ta-15Zr$ ; б, в -  $48Ta-20Zr$

### 5.3 Оценка коррозионной стойкости материалов в кипящих растворах серной кислоты

Серная кислота не проявляет ярко выраженных окислительных или восстановительных свойств [26]. При небольших концентрациях кислоты реакция между агрессивным раствором и металлом сопровождается выделением водорода. В то же время, более концентрированные растворы проявляют окислительные свойства. Технически чистый титан в кипящих растворах серной кислоты обладает очень узкой областью стойкости (до 0,5 %  $H_2SO_4$ ), т.е. данная среда является по отношению к нему весьма агрессивной [46].

Коррозионная стойкость наплавленных слоев оценивалась в кипящих растворах серной кислоты концентраций 5, 10, 20, 30 и 40 %. Данный диапазон концентраций был выбран с целью получения отсутствующих в литературе данных о скорости коррозии *Ti-Ta-Zr* сплавов. Время испытания образцов составляло 50 минут, также как в соляной кислоте. Контроль потери массы осуществлялся каждые 10 минут. Материалами сравнения служили пластины металлов, выполненные из технически чистых компонентов входящих в состав слоев.

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 5.4. Наибольшей коррозионной стойкостью в кипящих растворах серной кислоты различной концентрации обладали образцы, изготовленные из технически чистого циркония и тантала. Для данных металлов в диапазоне концентраций кислоты 5...30 % потерь в массе не зафиксировано. Скорость коррозии циркония и тантала в 40 % растворе была 0,016 и 0,01 мм/год соответственно. Наименьший уровень коррозионной стойкости показал технически чистый титан ВТ1-0, скорость коррозии которого увеличивалась с увеличением концентрации кислоты. Так в 5 и 10 % растворе  $H_2SO_4$  металл разрушался под действием среды со скоростью 41,5 и 74,2 мм/год. Более концентрированные 20 % раствор взаимодействовал с титаном со скоростью 184,6 мм/год. При массовой доле кислоты 30 и 40 % в растворе расчётная скорость коррозии металла составляла 569,6 и 1977,5 мм/год соответственно.

Таблица 5.4 – Скорость коррозии поверхностно легированных танталом и цирконием слоев, а также образцов сравнения в кипящих растворах серной кислоты различной концентрации

Материал	Скорость коррозии (мм/год) и относительная коррозионная стойкость (ОКС)									
	5 % $H_2SO_4$		10 % $H_2SO_4$		20 % $H_2SO_4$		30 % $H_2SO_4$		40 % $H_2SO_4$	
	мм/ год	ОКС	мм/ год	ОКС	мм/ год	ОКС	мм/ год	ОКС	мм/ год	ОКС
Титан BT1-0	41,5	1	74,2	1	184,6	1	569,6	1	1977,5	1
35Zr	8,4	4,9	14,8	5	34	5,4	84,8	6,7	433,6	4,6
4Ta-28Zr	7,9	5,3	13,2	5,6	31	6	66,7	8,5	357,7	5,5
8Ta-25Zr	7,7	5,4	14,6	5,1	37,2	5	83,4	6,8	336	5,9
12Ta-23Zr	5,1	8,1	10	7,4	25,5	7,2	65,8	8,7	192,9	10,3
17Ta-20Zr	5,1	8,1	9,7	7,6	29,4	6,3	79,6	7,2	232,4	8,5
22Ta-18Zr	4,4	9,4	7,9	9,4	29	6,4	86	6,6	257,5	7,7
26Ta-15Zr	2,9	14,3	5,7	13	20,7	8,9	60,4	9,4	178,5	11,1
31Ta-12Zr	0,8	51,9	1,8	41,2	10,2	18,1	28,8	19,8	73,8	26,8
48Ta-20Zr*	0,00	-	0,017	4600	0,062	3520	0,061	8780	0,071	20440
Цирконий*	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,016	90710
Тантал*	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,01	145100

Примечание: \* - испытания проводились в течение 5 часов

Коррозионная стойкость тантала, циркония и слоя 48Ta-20Zr оценивалась в кипящих серноокислых растворах в течение 5 часов. Совместно с этими материалами был испытан технически чистый титан с таким же временным интервалом. Скорость коррозии титана в 5 % растворе  $H_2SO_4$  составила 36 мм/год. При увеличении концентрации кислоты до 10 и 20 % скорость коррозии металла увеличивается до 78,3 и 218,5 мм/год соответственно. В 30 % растворе скорость коррозии материала сравнения составила 535,4 мм/год. При массовой доле кислоты 40 % в

растворе разрушение титана в течение 5 часов под действием среды протекало со скоростью 1451,3 мм/год. Как и в случае с соляной кислотой наблюдается небольшое различие в показателях коррозии для титана, испытанного 50 минут (таблица 5.4) и 5 часов которое не превышает 1,4 раза, что является характерным для данного металла. Относительная коррозионная стойкость тантала, циркония и слоя  $48Ta-20Zr$  рассчитывалась по отношению к титану, испытанному в течение 5 часов.

Создание  $Ta-Zr$  содержащих слоев на поверхности титановых заготовок позволяет повысить коррозионную стойкость защищаемого металла. Во всем исследуемом диапазоне концентраций серной кислоты (5...40 %) минимальный эффект от наплавки составил приблизительно 5 раз по отношению к материалу основы. Скорость коррозии слоев с изменением соотношения легирующих элементов в сторону больших концентраций тантала снижается в 5 и 10 % растворах, и находится на одном уровне в более концентрированных растворах. Исключение составляет образец с  $31Ta-12Zr$ . Коррозионная стойкость этого сплава во всех случаях была более чем в 2 раза выше сплавов другого состава.

Из всех приведенных в таблице 5.4 слоев, сформированных за один проход электронного луча, удовлетворительной скоростью коррозии обладал образец с максимальным содержанием тантала ( $31Ta-12Zr$ ) испытанным в самом разбавленном 5 % растворе. Показатель коррозии поверхностного сплава составил 0,8 мм/год, что позволяет использовать материал в подобных условиях при его ежегодной замене. В остальных случаях растворение материала протекало со скоростью более 1 мм/год.

Проблема повышения коррозионной стойкости титана в кипящих растворах серной кислоты решается двукратной электронно-лучевой наплавкой порошкового состава с наибольшим содержанием тантала. Полученный по такой технологии сплав  $48Ta-20Zr$  под действием сернокислой среды различной концентрации (5...40 %) корродирует со скоростью менее 0,1 мм/год, что позволяет его рекомендовать для эксплуатации в кипящих сернокислых растворах. По отношению к технически чистому титану коррозионная стойкость материала возрастает на не-



сколько порядков, а максимальный антикоррозионный эффект достигается в 40 %  $H_2SO_4$  и составляет более 20000 раз, что сопоставимо со стойкостью технически чистого тантала.

Полученные данные для сплава  $48Ta-20Zr$  в 30 %  $H_2SO_4$  хорошо согласуются по скорости коррозии с данными для сплава близкого по содержанию тантала состава ( $Ti-50Ta$ ), приведенного в работе [64]. Скорость коррозии для  $48Ta-20Zr$  и  $Ti-50Ta$  составили 0,061 и 0,047 мм/год соответственно. В данном случае наличие 20 % циркония в сплаве вносит незначительное увеличение коррозионной стойкости титана в растворах серной кислоты. Это видно из таблицы 5.4 при сопоставлении со слоем, имеющим более высокое содержание циркония  $35Zr$ , а также было показано в книгах [28; 40].

Анализ зависимостей потери массы исследуемых материалов от времени испытания свидетельствует о схожем механизме коррозии всех образцов в кипящих растворах серной кислоты различной концентрации. В процессе испытания однослойные материалы за равные временные интервалы теряют приблизительно одинаковую массу. Предположительно, это связано либо с растворением оксидной пленки, что переводит поверхность материала из пассивного в активное состояние, либо с образованием рыхлой пленки, через которую свободно проходят анионы серной кислоты. Типичные зависимости потери массы от времени испытания представлены на рисунке 5.14.

После коррозионных испытаний поверхность образцов анализировалась методами растровой электронной микроскопии. В кипящих растворах серной кислоты поверхность титана подвержена сильному травлению, интенсивность которого увеличивается с увеличением концентрации кислоты (рисунок 5.15 а-г), в то время как для образцов, изготовленных из  $48Ta-20Zr$ , технически чистого циркония и тантала следов коррозионного разрушения практически не зафиксировано даже в самом агрессивном растворе (40 %  $H_2SO_4$ ). На это указывает полное сохранение рисок, полученных в процессе механической обработки на подготовительном этапе (рисунок 5.16 а-в).

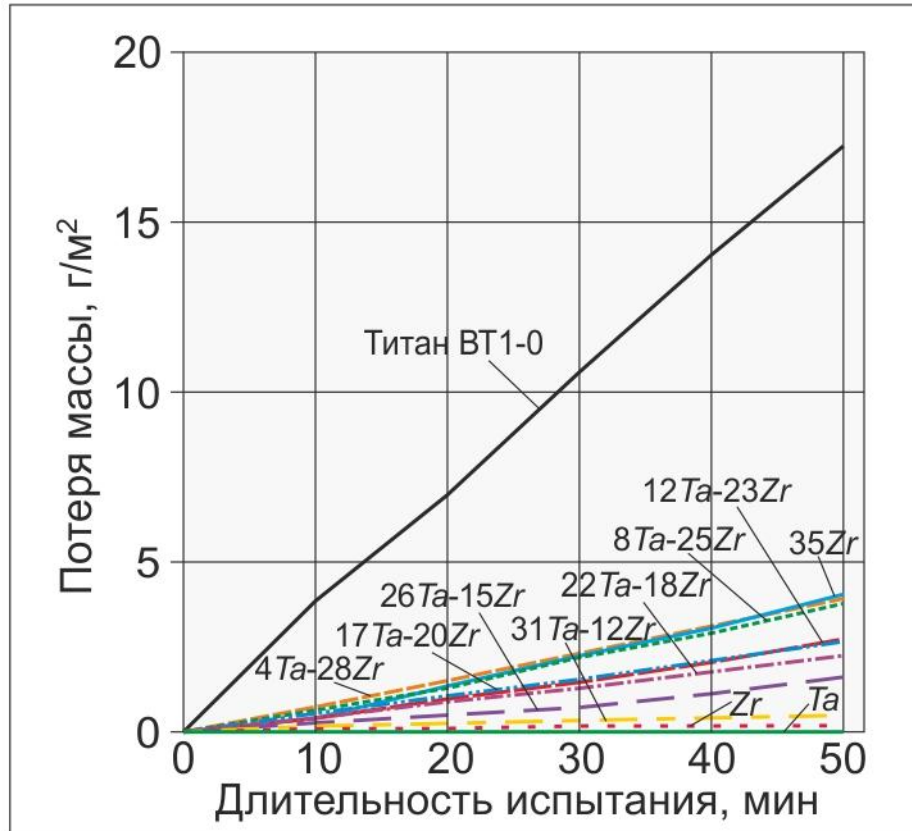


Рисунок 5.14 - Типичная зависимость потери массы испытуемых материалов от времени погружения в кипящие растворы серной кислоты на примере 5 %-го раствора (линия растворения для технически чистого тантала совпадают с осью времени)

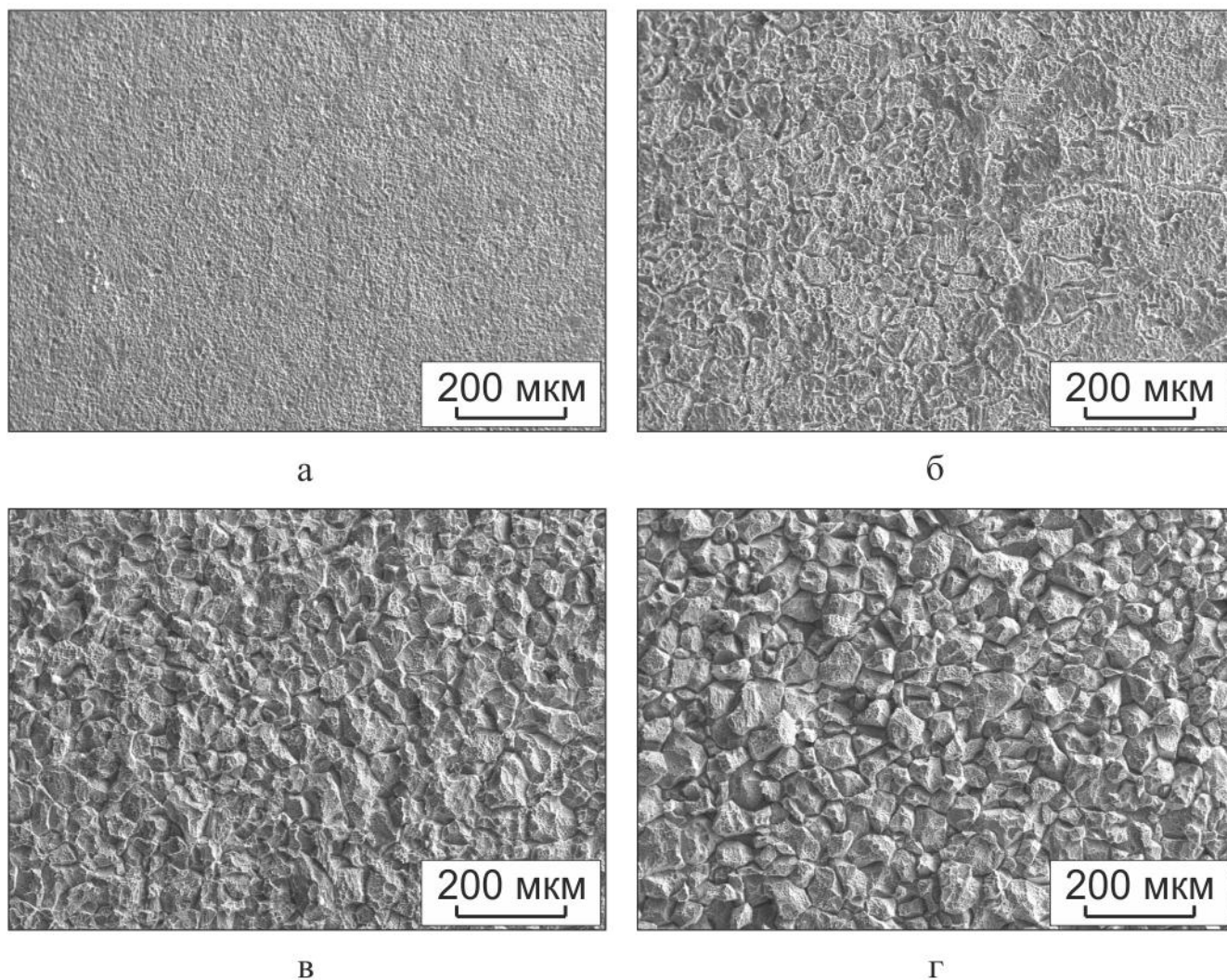
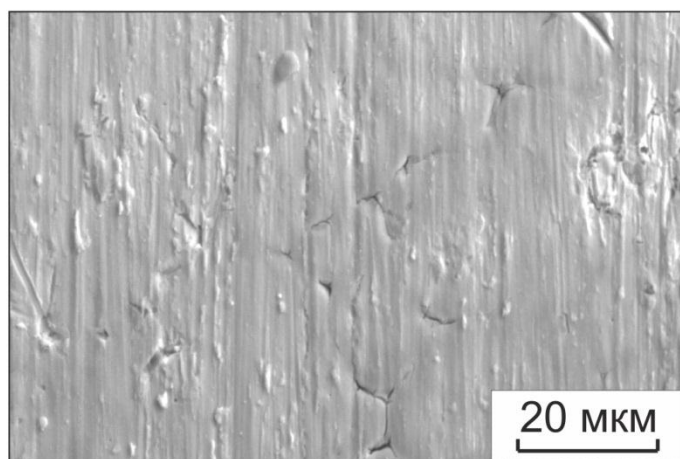
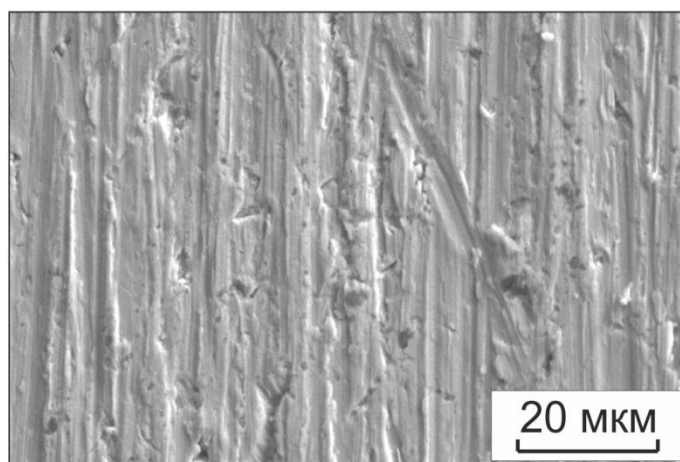


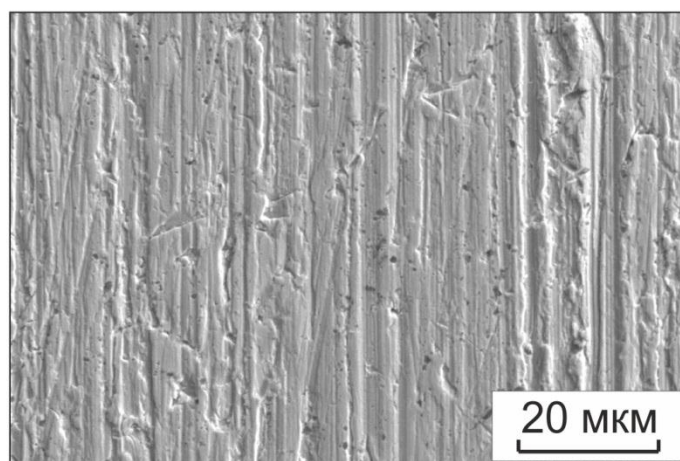
Рисунок 5.15 - Поверхность технически чистого титана после испытаний на коррозионную стойкость в кипящих растворах серной кислоты различной концентрации: а - 5 %  $H_2SO_4$ ; б - 10 %  $H_2SO_4$ ; в - 20 %  $H_2SO_4$ ; г - 30 %  $H_2SO_4$



а



б



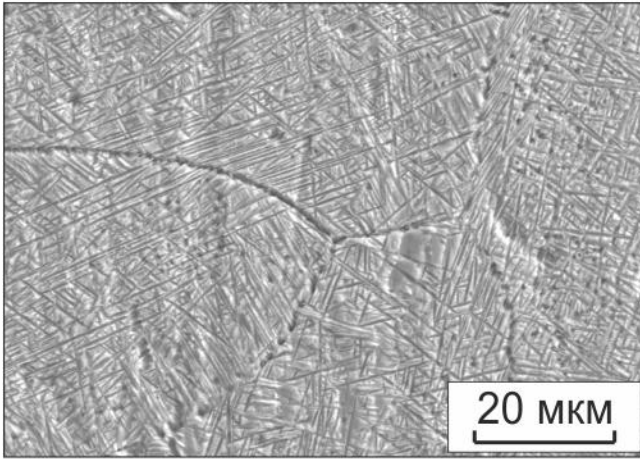
в

Рисунок 5.16 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 40 % растворе серной кислоты: а -  $48Ta-20Zr$ ; б - цирконий; в - тантал

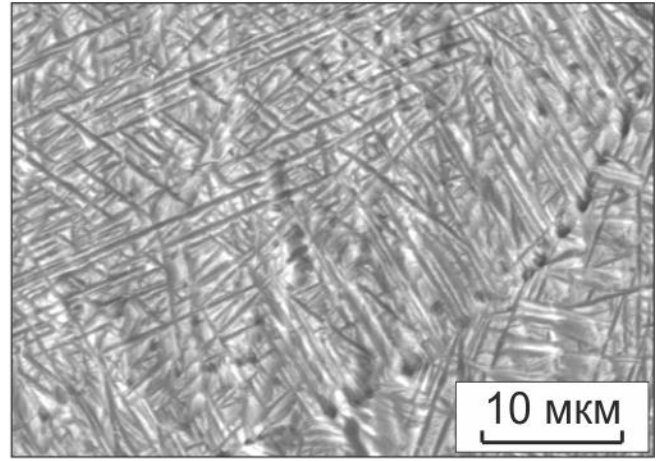
Поверхность образцов с различным соотношением тантала и циркония после погружения в кипящий 5 % раствор  $H_2SO_4$  представлена на рисунке 5.17 а-е. Наиболее сильное взаимодействие между агрессивной средой и слоями зафиксировано на образце, полученном электронно-лучевой наплавкой порошков циркония (35Zr). Коррозия данного сплава сопровождается зернограничным и структурным вытравливанием поверхности (рисунок 5.17 а, б). Частичная замена циркония танталом в порошковой насыпке способствует подавлению процессов межкристаллитной коррозии (рисунок 5.17 в). Кроме того, строение материала в процессе испытания выявляется хуже (рисунок 5.17 г). Дальнейшее изменение соотношения легирующих элементов в сторону больших концентраций тантала снижает интенсивность взаимодействия. Поверхность образцов с максимальным содержанием тантала при однослойной наплавке практически не подвержена коррозии (рисунок 5.17 д, е).

Увеличение массовой доли кислоты в растворе до 10 % не приводит к значительным изменениям в характере коррозионного разрушения. Морфология поверхности имеет схожее строение с поверхностью, полученной после испытаний в 5 % растворе (рисунок 5.18 а-е), кроме слоев 35Zr и 4Ta-28Zr. Для данных составов характерно более интенсивное взаимодействие в 10 %  $HCl$  по сравнению с более разбавленным раствором (рисунок 5.18 а, б).

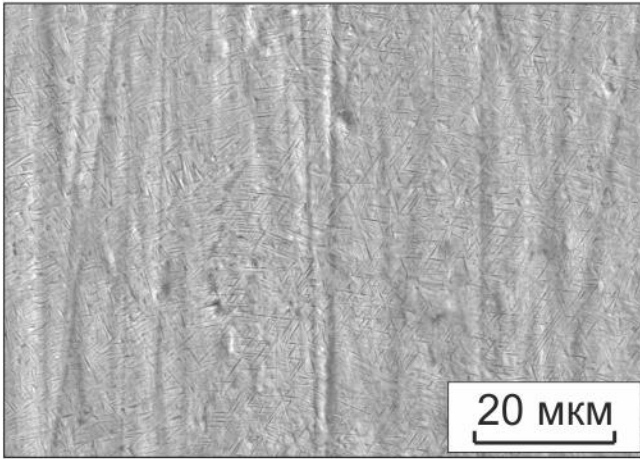
В более концентрированной 20 % серной кислоте механизм коррозии однослойных материалов отличается. Поверхность образцов 35Zr и 4Ta-28Zr подвержена общей коррозии в кипящем растворе (рисунок 5.19 а). Об этом свидетельствует появление множества очагов, имеющих ямочное строение. С увеличением концентрации тантала в слое на поверхности материала формируется пленка с большим количеством трещин соединенных друг с другом. При этом для образцов 8Ta-25Zr, 12Ta-23Zr и 17Ta-20Zr пленка имеет визуальное рыхлое строение (рисунок 5.19 б). В то время как для слоев 22Ta-18Zr, 26Ta-15Zr и 31Ta-12Zr она представлена более плотным строением (рисунок 5.19 в).



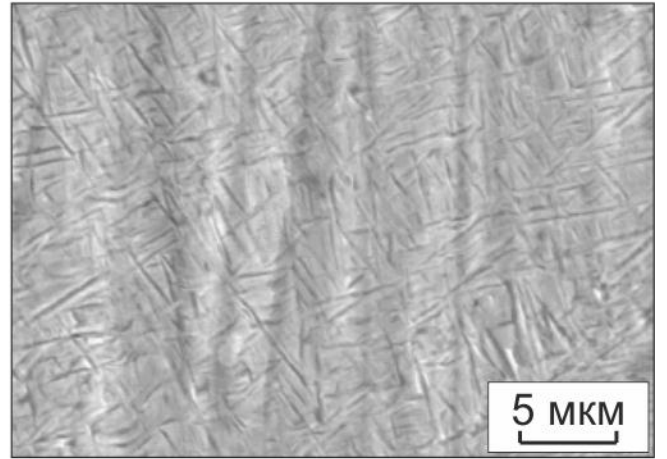
а



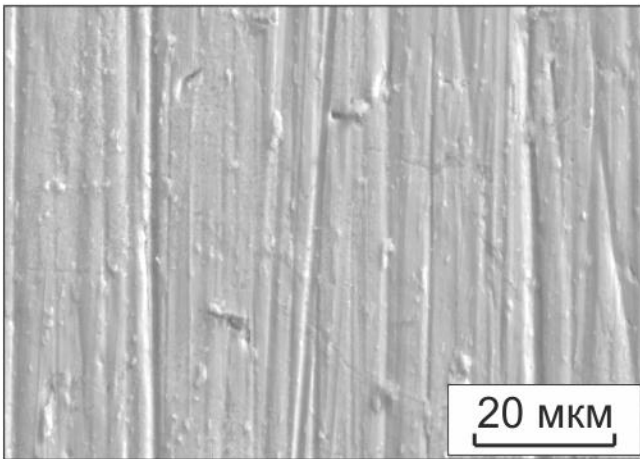
б



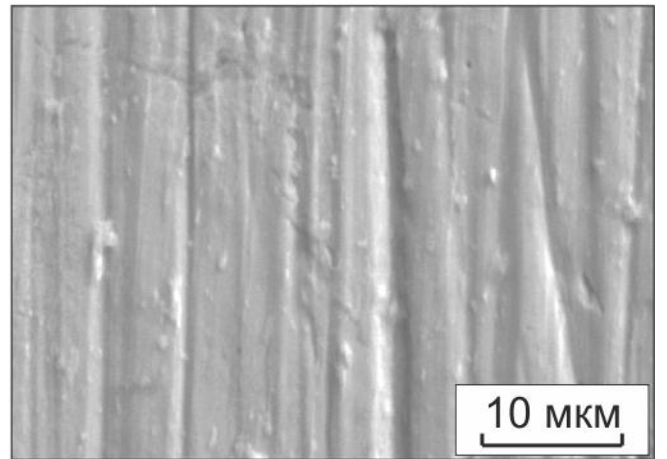
в



г



д



е

Рисунок 5.17 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 5 % растворе серной кислоты: а, б - 35Zr; в, г - 12Ta-23Zr; д, е - 31Ta-12Zr

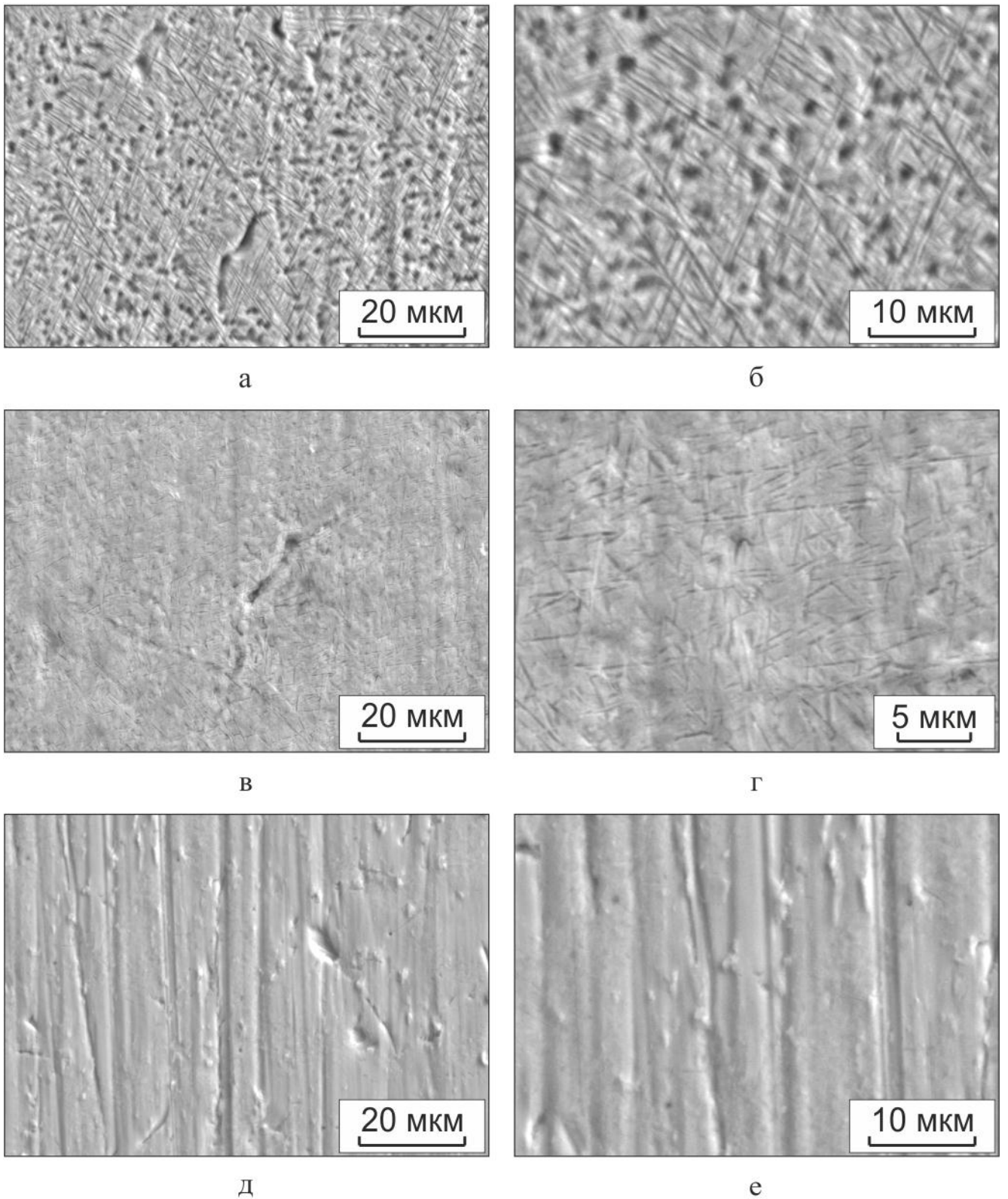
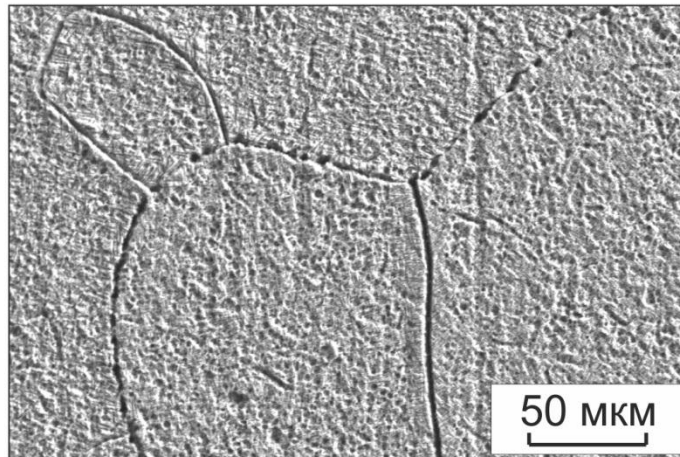
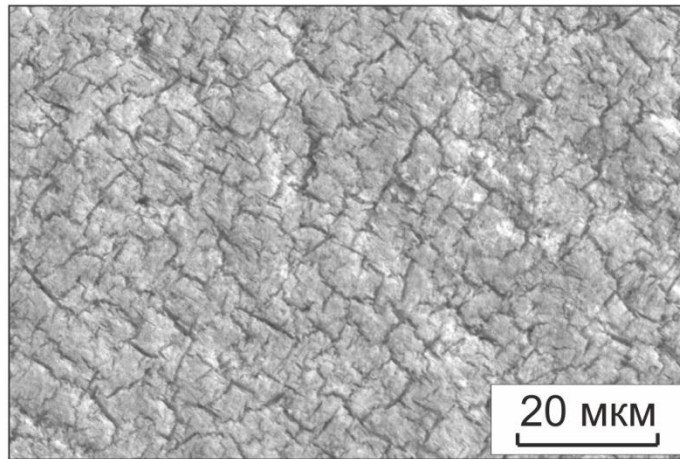


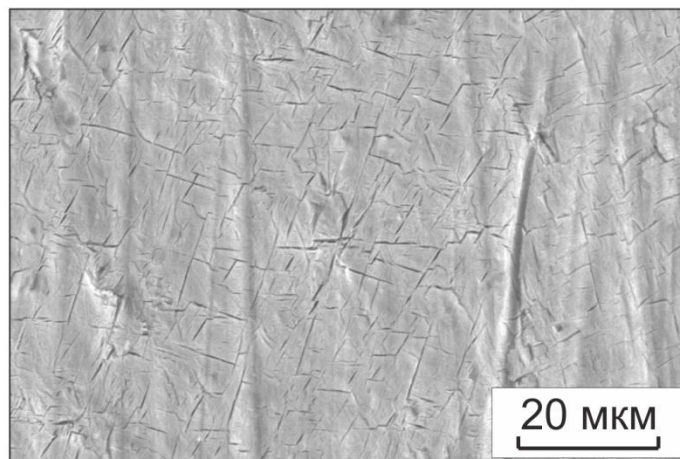
Рисунок 5.18 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 10 % растворе серной кислоты: а, б -  $35\text{Zr}$ ; в, г -  $12\text{Ta}-23\text{Zr}$ ; д, е -  $31\text{Ta}-12\text{Zr}$



а



б



в

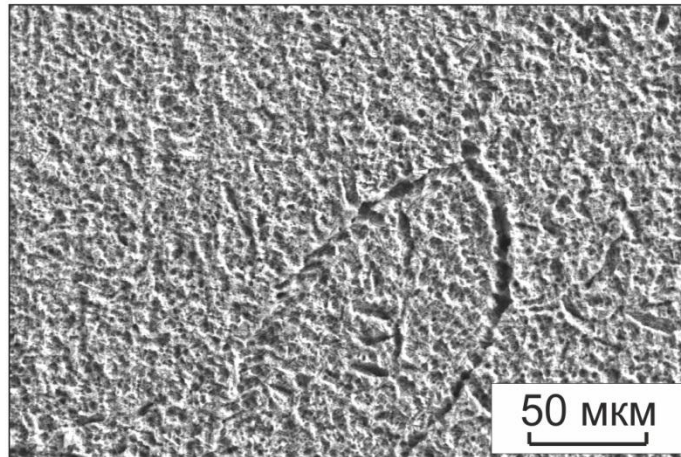
Рисунок 5.19 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 20 % растворе серной кислоты: а -  $4Ta-28Zr$ ; б -  $12Ta-23Zr$ ; в -  $31Ta-12Zr$



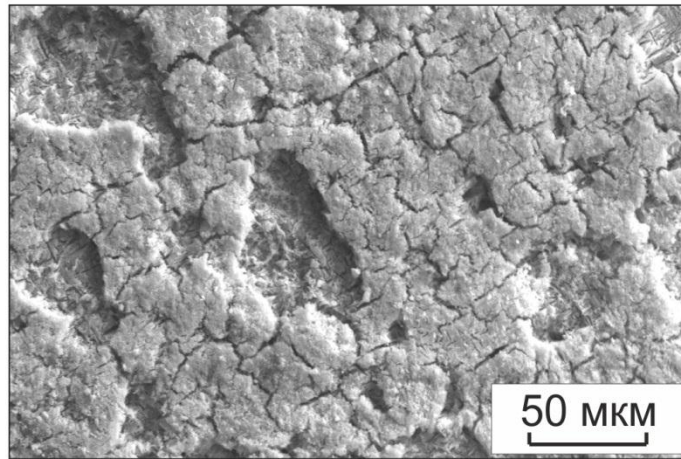
Аналогичная морфология поверхности слоев зафиксирована после испытаний в 30 % растворе. Отличие заключается в более интенсивном взаимодействии кислоты с образцами. Так для слоев  $35Zr$  и  $4Ta-28Zr$  это выражается в увеличении количества очагов коррозии (рисунок 5.20 а). На слоях со средней концентрацией тантала это проявляется в виде частичного растворения слоя рыхлой пленки (рисунок 5.20 б) и для образцов с наибольшим содержанием тантала характеризуется увеличением размеров трещин (рисунок 5.20 в).

При концентрации кислоты 40 % образцы с небольшим содержанием тантала ( $35Zr$ ,  $4Ta-28Zr$ ,  $8Ta-25Zr$ ) интенсивно разрушаются под действием агрессивного раствора (рисунок 5.21 а, б). Это проявляется в сильном зернограничном вытравливании. Кроме того, формируется волнистый рельеф на поверхности зерен, который является следствием химической неоднородности в результате чего менее легированные области растворяются сильнее. Аналогичное строение поверхности зафиксировано также для образцов  $12Ta-23Zr$  и  $17Ta-20Zr$  (рисунок 5.21 в). Однако, в отличие от образцов с низкой концентрацией тантала, на отдельных участках наблюдается рыхлая пленка, которая до конца не растворилась (рисунок 5.21 г). Поверхность обогащенных танталом слоев ( $22Ta-18Zr$ ,  $26Ta-15Zr$ ,  $31Ta-12Zr$ ) представлена более плотной пленкой с сеткой трещин (рисунок 5.21 д, е).

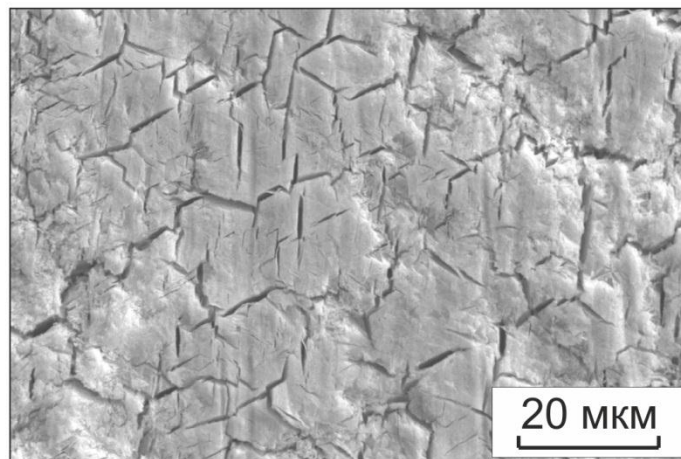
Испытания однослойных  $Ti-Ta-Zr$  образцов проведенные в кипящих растворах серной кислоты различной концентрации, в целом, показали низкий уровень коррозионной стойкости слоев. Из всех наплавленных составов удовлетворительной стойкостью обладал только образец  $31Ta-12Zr$  в 5 % растворе  $H_2SO_4$  разрушение которого под действием среды протекало со скоростью 0,8 мм/год. В более концентрированных кипящих растворах серной кислоты поверхностные сплавы разрушались со скоростью, превышающей 1 мм/год. Для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости в широком диапазоне концентраций серной кислоты в работе была реализована двухпроходная электронно-лучевая наплавка. Подобное решение позволяет существенно повысить содержание легирующих элементов в поверхностном слое и, как следствие, увеличить химическую стойкость.



а

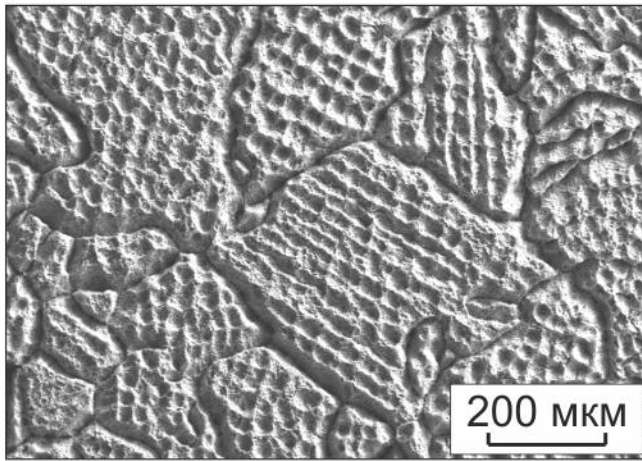


б

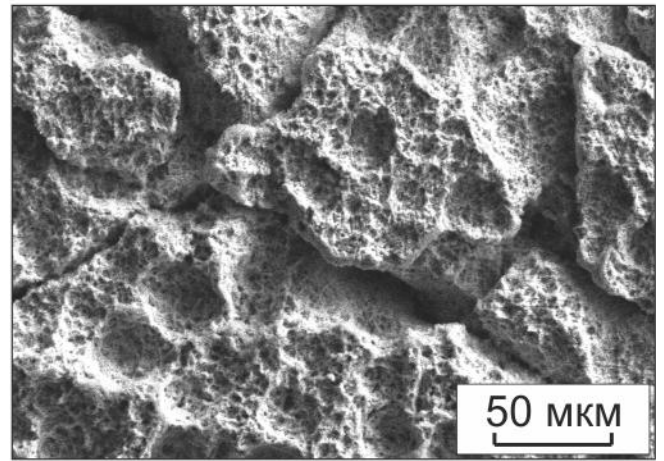


в

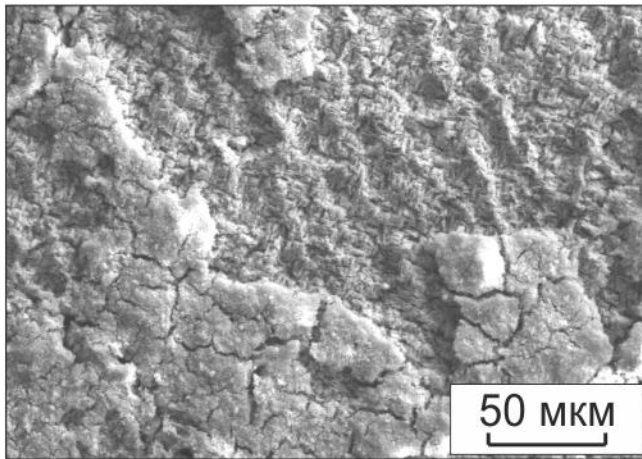
Рисунок 5.20 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 30 % растворе серной кислоты: а -  $4Ta-28Zr$ ; б -  $17Ta-20Zr$ ; в -  $26Ta-15Zr$



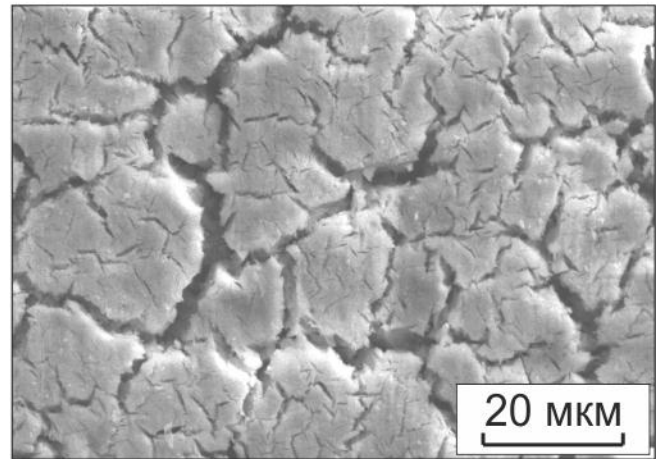
а



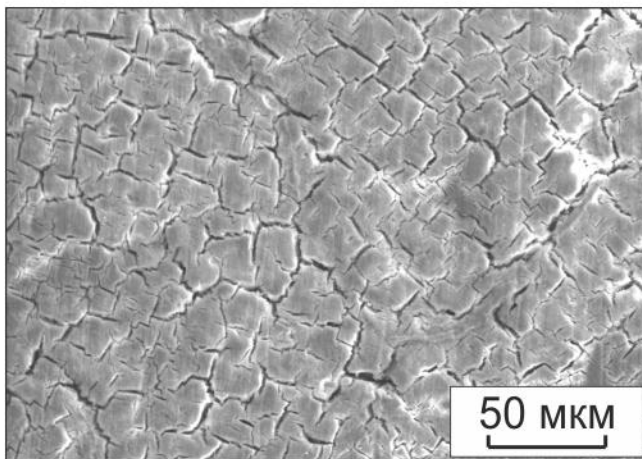
б



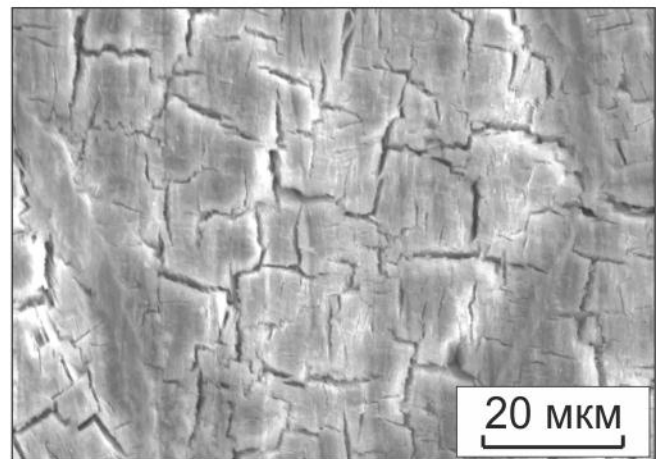
в



г



д



е

Рисунок 5.21 - Поверхность слоев после испытаний на коррозионную стойкость в кипящем 40 % растворе серной кислоты: а - 35Zr; б - 4Ta-28Zr; в - 12Ta-23Zr; г - 17Ta-20Zr; д - 26Ta-15Zr; е - 31Ta-12Zr

Результаты коррозионных испытаний слоя  $48Ta-20Zr$  наплавленного за два прохода электронного луча, показывают, что его скорость коррозии в кипящих растворах 5...40 % серной кислоты во всех случаях менее 0,1 мм/год. Расчетный срок службы изделия, изготовленного из такого материала, составит более 10 лет.

#### **5.4 Коррозионная стойкость защитных $Ti-Ta-Zr$ слоев, сформированных на основе из конструкционного титанового сплава ВТ14**

Электронно-лучевая наплавка тантала и циркония на поверхность титановых пластин способствует повышению коррозионной стойкости в кипящих растворах азотной, соляной и серной кислоты. Материалом основы во всех экспериментах служил технически чистый титан ВТ1-0. Данная марка титана была выбрана вследствие минимального содержания легирующих элементов, способных повлиять на химическую стойкость наносимого слоя из-за разбавления с материалом основы в процессе наплавки. Однако, с точки зрения механических свойств титан ВТ1-0 не обладает высоким пределом прочности. По этой причине в работе был поставлен дополнительный эксперимент по созданию тантал-цирконий содержащих слоев на поверхности заготовок из конструкционного титанового сплава ВТ14. Выбор данной марки сплава обусловлен благоприятным сочетанием высокого предела прочности и ударной вязкости. Коррозионная стойкость оценивалась на слоях с концентрациями легирующих элементов близкими к 5 %  $Ta$ , 5 %  $Zr$  и 10 %  $Ta$ , 5 %  $Zr$ . Агрессивной средой в экспериментах выступали кипящие растворы концентрированной (65 %) азотной кислоты и 5 % серной кислоты [183; 184]. Материалом сравнения служил титан ВТ14. Временные интервалы контроля потери массы были такими же, как и при испытании  $Ti-Ta-Zr$  слоев, сформированных на заготовках из титана ВТ1-0 в средах аналогичного состава.

В кипящем растворе азотной кислоты наименьший уровень коррозионной стойкости зафиксирован на образце, изготовленном из титанового сплава ВТ14, скорость коррозии которого составила 0,477 мм/год (таблица 5.5). Электронно-лучевая наплавка слоя с небольшим содержанием тантала (5 %) и циркония (5 %)

способствует снижению скорости коррозии до 0,392 мм/год, что в 1,2 раза ниже, чем у материала основы. Слой с 10 % *Ta* и 5 % *Zr* показал наименьшее значение скорости коррозии в эксперименте, которое составило 0,296 мм/год. По отношению к ВТ14 коррозионная стойкость материала возросла в 1,6 раз. Более высокая скорость коррозии сплава ВТ14 по сравнению с титаном ВТ1-0 объясняется гетерогенной ( $\alpha+\beta$ ) структурой, а также присутствием таких легирующих элементов как молибден и алюминий, которые являются менее стойкими в данной среде. Следует отметить, что наименьшей скоростью коррозии при наплавке на титан ВТ1-0 обладал слой 31*Ta*-12*Zr* (0,143 мм/год). По отношению к материалу основы образец растворялся в 1,3 раза менее интенсивно. В то время как для слоя, сформированного на заготовке из ВТ14, с концентрацией легирующих элементов более чем вдвое ниже (10 % *Ta* и 5 % *Zr*) стойкость поверхностного сплава по отношению к основе была в 1,6 раза выше. На основании этого можно заключить, что электронно-лучевая наплавка тантала и циркония на пластины из конструктивных титановых сплавов позволяет эффективнее повысить коррозионную стойкость по отношению к основе, чем при наплавке на металлические заготовки из титана ВТ1-0.

Таблица 5.5 – Скорость коррозии тантал-цирконий содержащих слоев, сформированных на пластинах из сплава ВТ14, в кипящих растворах азотной и серной кислоты

Материал	Скорость коррозии (мм/год) и относительная коррозионная стойкость (ОКС)			
	65 % $HNO_3$		5 % $H_2SO_4$	
	мм/год	ОКС	мм/год	ОКС
Сплав ВТ14	0,477	1	53,7	1
5 % <i>Ta</i> , 5 % <i>Zr</i>	0,392	1,2	49,3	1,1
10 % <i>Ta</i> , 5 % <i>Zr</i>	0,296	1,6	19,3	2,8

Положительное влияние от наплавки тантал-цирконий содержащей порошковой смеси наблюдается также в кипящем 5 % растворе серной кислоты (таблица. 5.5). Создание слоя состава 5 % *Ta*, 5 % *Zr*, способствует снижению скорости коррозии титана ВТ14 в 1,1 раз. Скорость коррозии 5 % *Ta*, 5 % *Zr* и ВТ14 в данной среде составляет 49,3 и 53,7 мм/год соответственно. Увеличение содержания тантала до 10 % в поверхностном сплаве позволяет в 2,8 раз снизить интенсивность растворения материала основы – до 19,3 мм/год.

По результатам испытаний в двух кислотах материала, полученного наплавкой на основу из ВТ14 можно отметить следующее:

- Наплавка тантала и циркония позволяет повысить коррозионную стойкость поверхностного слоя по сравнению с основой до 1,6 раз в азотной кислоте и до 2,8 раз в серной.
- В кипящей азотной кислоте основа из сплава ВТ14 растворяется в 2,5 раза быстрее, чем основа из ВТ1-0. В то же время, несмотря на гетерогенное строение сплава ВТ14, показатель коррозии в серной кислоте для него сопоставим с технически чистым титаном ВТ1-0 (41,5 и 53,7 мм/год). Это объясняется высокой стойкостью молибдена в восстановительных кислотах  $H_2SO_4$  и  $HCl$ , который входит в состав сплава.

## 5.5 Выводы

1. Совместная вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков тантала и циркония не приводит к значительному увеличению коррозионной стойкости титана в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты. Положительный эффект наблюдается при содержании легирующих элементов 4...12 % *Ta* и 28...23 % *Zr*, а также на составе с 31 % *Ta*, 12 % *Zr*. Скорость коррозии сплавов данного состава лежит в диапазоне 0,143...0,178 мм/год (для титана 0,191 мм/год). В остальных случаях однопроходная наплавка ухудшает стойкость титана в кислоте. Значительное снижение скорости коррозии защищаемого металла достигается при увеличении концентрации легирующих элементов в поверхностном слое

до 48 % *Ta* и 20 % *Zr* за счет двукратной наплавки. За год агрессивный раствор разрушает поверхность такого сплава на 6 мкм, а интенсивность растворения снижается в 32 раза по сравнению с титаном ВТ1-0.

2. Длительные испытания слоев с различным соотношением тантала к цирконию в кипящей концентрированной азотной кислоте свидетельствуют о различном механизме растворения. Для слоев с концентрацией циркония 20...35 при содержании тантала 17...0 % в первые 24 часа характерна высокая скорость коррозии, которая может достигать 0,7 мм/год. При последующем воздействии кислоты скорость коррозии падает, в отдельных случаях почти на порядок, что связано с пассивацией сплава. Слои с высоким содержанием тантала (26...48 %), напротив, растворяются с одинаковой скоростью при длительном погружении.

3. Кипящие растворы соляной кислоты оказывают более агрессивное воздействие на поверхностные сплавы, чем растворы азотной кислоты. Скорость коррозии слоев с различным соотношением тантала к цирконию в 10...30 % растворах *HCl* более 1 мм/год. Удовлетворительной стойкостью обладают материалы только в разбавленном 5 % растворе. Слои с концентрацией тантала 8...31 % и циркония 25...12 % растворяются в этом растворе со скоростью 0,1...1 мм/год. Повысить стойкость титановых изделий в широком диапазоне концентраций соляной кислоты от 5 до 20 % возможно посредством наплавки второго слоя. Сформированный таким образом сплав разрушается в данном диапазоне концентраций со скоростью менее 0,2 мм/год, а прогнозируемый срок службы материала составляет более 5 лет.

4. Кипящие растворы серной кислоты также оказывают агрессивное воздействие на поверхностные сплавы. Электронно-лучевая наплавка слоев за один проход не позволяет защитить технически чистый титан от коррозии в широком диапазоне концентраций кислоты от 5 до 40 %. Растворение практически всех материалов протекает со скоростью более 1 мм/год. Для обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости титана в кипящих серноокислых растворах содержание легирующих элементов в наплавленном слое должно быть увеличено до 48 % *Ta* и 20 % *Zr*, что достигается при двухпроходной обработке. Такой сплав стоек

вплоть до концентрации 40 %  $H_2SO_4$  (менее 0,1 мм/год) и может быть рекомендован для практического применения в подобных растворах с расчетным сроком службы более 10 лет.

5. Поверхность разрушения слоев после коррозии в кипящих растворах серной и соляной кислот носит схожий характер. В разбавленных растворах 5 и 10 % кислот взаимодействие с высокоциркониевыми сплавами сопровождается вытравлением структуры. Изменение соотношения легирующих элементов в сторону больших концентраций тантала способствует снижению интенсивности растворения и сохранению исходного рисунка рисок нанесенных на стадии механической обработки. В более концентрированных растворах  $HCl$  и  $H_2SO_4$  слои с 25...35%  $Zr$  подвержены общей коррозии, которая сменяется рыхлой, а затем более плотной пленкой при увеличении содержания тантала.

6. Разрабатываемым способом можно повышать коррозионную стойкость не только технически чистого титана марки ВТ1-0, но и конструкционного титанового сплава ВТ14. Стойкость слоев, сформированных на основах из сплава ВТ14, ниже, чем у слоев, сформированных на основах из ВТ1-0, что объясняется присутствием в составе алюминия.



## 6 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На сегодняшний день титан и его сплав находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Данный материал характеризуется высокой пластичностью, прочностью и коррозионной стойкостью. По этой причине титан хорошо зарекомендовал себя в химическом машиностроении, судостроении, ядерной энергетике. Склонность металла к пассивации и высокая инертность пленки к тканям организма и биологическим средам позволяет его использовать в медицине.

Существенным недостатком титановых сплавов является низкая коррозионная стойкость в кипящих растворах сильных кислот, что ограничивает его применение в ряде отраслей химической промышленности. Указанные агрессивные среды разрушают поверхность металла с большой скоростью. В связи со сказанным, повышение стойкости титановых сплавов к агрессивному воздействию кипящих кислот является актуальной задачей, решение которой позволит значительно расширить область применения материала. Элементами позволяющими увеличить стойкость в различных кислотах является тантал и цирконий. Однако создание объемно легированных титановых заготовок является технически сложным и нецелесообразным вследствие того, что взаимодействие между металлом и средой, как правило, протекает по поверхности. По этой причине в работе был реализован метод совместного поверхностного легирования титановых заготовок танталом и цирконием с использованием электронного луча выведенного в воздушную атмосферу. Установлено, что технология позволяет наносить слои большой толщины (1,9...2,4 мм). Сформированные слои характеризуются более высокой прочностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в кипящих растворах азотной, соляной и серной кислот по сравнению с технически чистым титаном. Материалом основы выступал титан ВТ1-0, поскольку данная марка содержит минимальное количество легирующих элементов и примесей способных повлиять на структуру и свойства наносимого сплава. Кроме того, в разделе 5 по-

казано, что совместная наплавка тантала и циркония с целью повышения стойкости к агрессивным средам, возможна не только на заготовки из ВТ1-0, но и на конструкционный титановый сплав ВТ14.

Исследования, проведенные в диссертационной работе были выполнены в рамках ФЦП «Разработка технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов химических производств, работающих с использованием сильных кислот при повышенных температурах», соглашение с Минобрнауки № 14.604.21.0135 (уникальный идентификатор проекта *RFMEFI60414X0135*), «Разработка и создание линейки промышленного роботизированного оборудования на основе мультитрусовой электронно-лучевой технологии для высокопроизводительного аддитивного производства крупногабаритных металлических и полуметаллических деталей, узлов и конструкций для ключевых отраслей РФ», соглашение № 14.610.21.0013 (уникальный идентификатор проекта *RFMEFI61017X0013*), а также проекта РФФИ «Фундаментальные основы создания кислотостойких сплавов системы *Ti-Ta-Zr* с использованием высококонцентрированного пучка электронов, выведенного в воздушную атмосферу» номер 16-33-00900 мол\_а.

На основании результатов исследований, выполненных в диссертации в ООО «ИЯФ-Передовые пучковые технологии» (ИЯФ-ППТ) была разработана технология изготовления коррозионностойкого реактора (приложение А). Материалы диссертационной работы были опубликованы в журналах отечественных и зарубежных изданий входящих, в перечень рекомендованных ВАК, а также в сборниках трудов конференций. По результатам исследований был получен патент на изобретение (приложение Б)

### **6.1 Рекомендации по оптимизации режимов электронно-лучевой наплавки порошков тантала и циркония на поверхности пластин из титана ВТ1-0**

Совместное поверхностное легирование танталом и цирконием титановых заготовок электронным лучом подразумевает обработку, при которой формирующийся слой является однородными и бездефектными. Это достигается за счет

использования оптимальных режимов и составов исходных порошковых насыпок. Проведенные в работе исследования позволяют дать рекомендации, которые обеспечат получение с применением электронного луча высококачественных слоев, содержащих не только тантал и цирконий, но и другие элементы неограниченно растворимые в фазах титана, такие как ниобий, молибден и гафний.

1. Титановые пластины перед экспериментом должны быть механически зачищены от окисной пленки, которая присутствует на листах в состоянии поставки.

2. В составе порошковой насыпки должен присутствовать смачивающий компонент (цирконий) с минимальной объемной долей равной объемной доли более тугоплавкого компонента (тантала).

3. С целью защиты переплавленного металла от насыщения поверхности газами атмосферы необходимо использовать смесь фтористых солей кальция и лития в весовом соотношении 3:1.

4. Объемная доля флюса в исходной порошковой насыпке должна быть в 1,5 раза больше по объему металлических порошков.

5. Все компоненты порошковой насыпки должны быть тщательно перемешаны до визуального однородного состояния.

6. Наплавку тантал-цирконий содержащей смеси следует проводить при токе пучка электронов – 23 мА. Количество порошкового материала, приходящееся на 1 см<sup>2</sup> должно составлять 0,45 г. Заготовка должна быть установлена на расстоянии 90 мм от выпускного отверстия.

7. При таком токе размеры частиц порошков легирующих элементов должны быть менее 100 мкм. Для частиц тантала, размер которых лежит в диапазоне 100-250 мкм ток пучка необходимо увеличить на 1 мА.

8. Повышение концентрации легирующих элементов допускается за счет двукратной наплавки порошкового состава, по тем же режимам что и при однократной. Создание более 3 слоев на поверхности титановых пластин не приводит к значительному повышению содержания легирующих элементов, однако способствует формированию дефектного сплава с большим количеством пор и трещин по сечению нанесенного материала.

## 6.2 Рекомендации по проведению коррозионных испытаний в кипящих растворах азотной, серной и соляной кислот

Определение скорости коррозии материалов, работающих в условиях агрессивных сред, является одной из основных задач при проектировании конструкций, эксплуатируемых в подобных условиях. Корректное установление скорости коррозии материала позволяет оценить срок службы изделия и частоту его замены в процессе работы. Перед проведением экспериментов по определению уровня коррозионной стойкости наплавленных слоев в первую очередь рекомендуется исследовать поведение титана ВТ1-0 в агрессивных растворах, поскольку он выступает в роли материала сравнения.

Методика определения коррозионной стойкости титана в кипящей азотной кислоте весовым методом подробно описана в работах [99; 150; 159] и в разделе 2.6. Испытания проводятся в течение 240 часов. Каждые 48 часов осуществляется замена агрессивного раствора на новый. Однако в литературе отмечается, что при длительном испытании титана в кипящих растворах  $HNO_3$  происходит постепенно накапливание ионов  $Ti^{4+}$ , которые оказывают ингибирующее действие [28; 43]. В результате чего скорость коррозии металла со временем падает. С целью проверки данного факта проводились испытания технически чистого титана в течение 48 часов без замены раствора с фиксацией потери массы каждые 6 часов. Размеры пластины были 30x20x1 мм. Объем азотной кислоты составил 200 мл. Результаты эксперимента представлены на рисунке 6.1.

Наиболее интенсивное взаимодействие между титаном и агрессивным раствором наблюдается в первые 24 часа. Образец теряет за данный период более 2 мг. Затем происходит значительное снижение скорости коррозии и последующие 24 часа практически не влияют на потерю массы (0,3 мг). На основании полученных данных можно сделать вывод, что рекомендуемая частота замены азотной кислоты при длительных испытаниях титана должна составлять 24 часа. По этой причине в работе были применены именно эти временные интервалы.

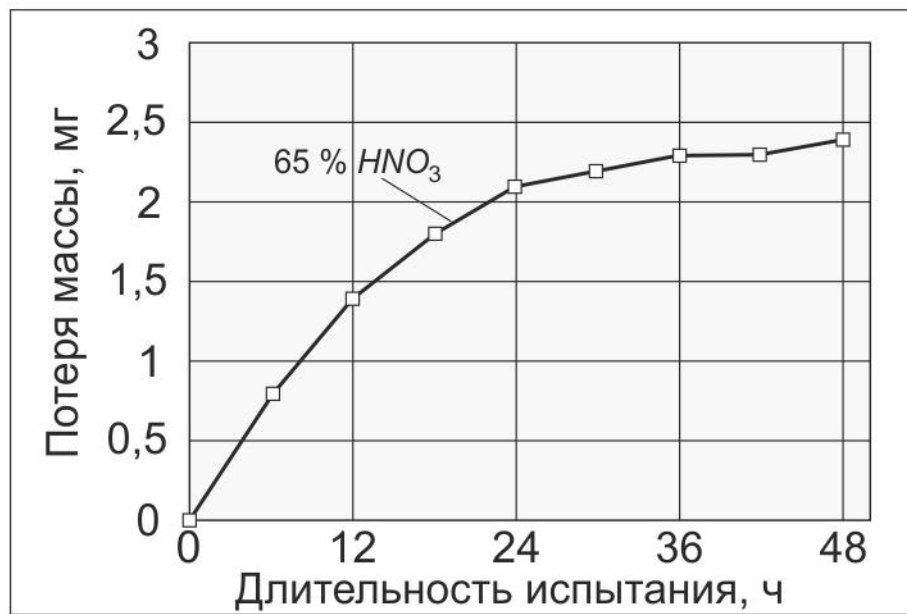


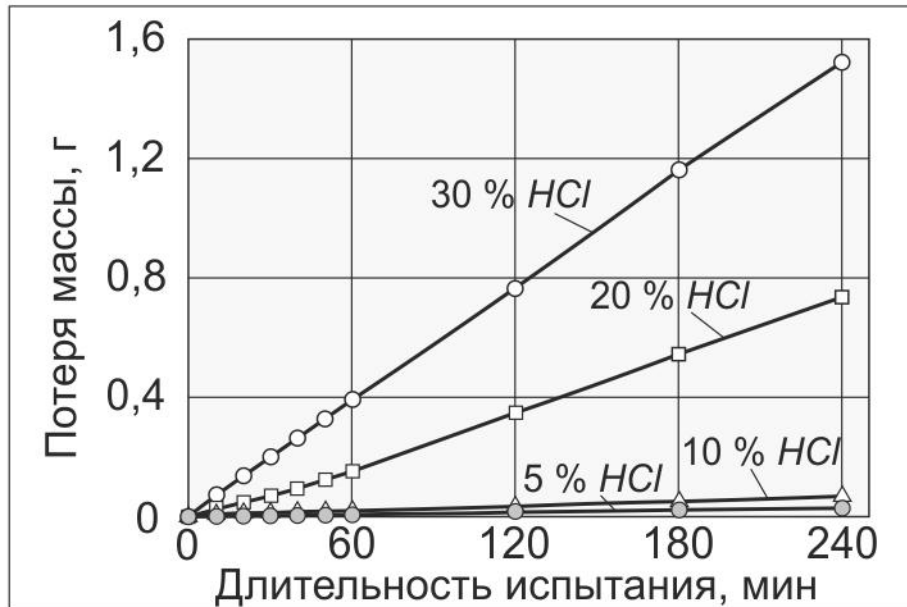
Рисунок 6.1 - Зависимость потери массы технически чистого титана VT1-0 от времени погружения в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты

С целью определения оптимального времени испытания титана весовым методом в кипящих растворах серной и соляной кислоты проводилась серия экспериментов. Титан испытывался в течение 4 часов в 5, 10, 20 и 30 % растворах  $HCl$  и  $H_2SO_4$ . В первый час фиксация массы осуществлялась каждые 10 минут. Данный временной интервал использовался в работе [151] при оценке коррозионной стойкости титана и  $Ti-Ta$  слоев в кипящей 10 % соляной кислоте. Затем контроль потери массы осуществлялся каждый час. Размеры образца и объем агрессивного раствора были такими же, как при испытании в азотной кислоте. Результаты проведенных испытаний представлены на рисунке 6.2.

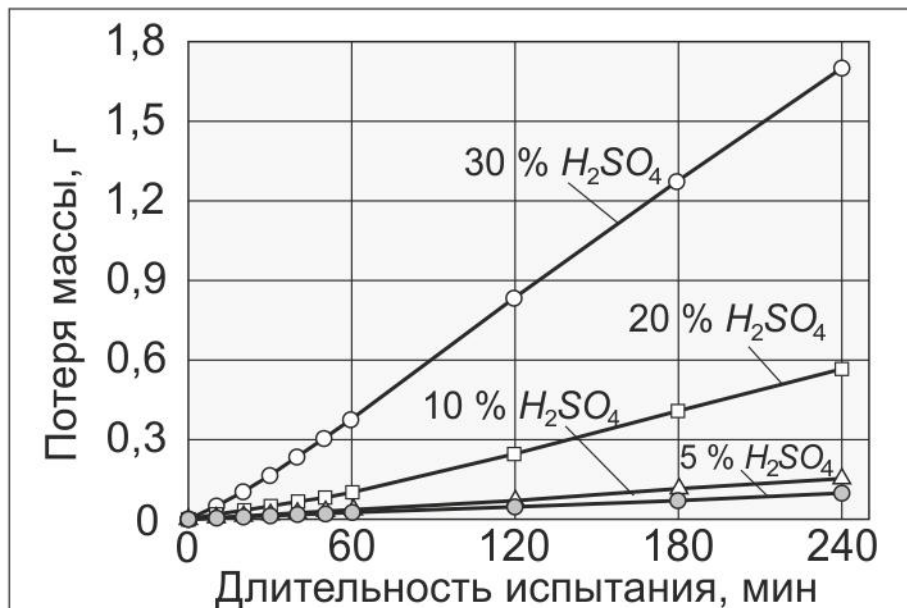
Несмотря на сильное растворение металла в ходе эксперимента зависимость потери массы образцов от времени носила линейный характер для всех исследуемых сред (скорость коррозии постоянна). При этом в такой системе не наблюдается смещения химического равновесия в сторону образования солей, несмотря на сильное изменение цвета среды (рисунок 6.3). По этой причине для количественной оценки скорости коррозии поверхностных слоев из титановых сплавов в кипящих растворах серной и соляной кислоты можно использовать небольшие временные интервалы (10 минут), которые позволяют достаточно точно установить скорость коррозии. В случаях, когда потеря массы материала не фиксируется за интервалы  $5 \times 10$  минут время погружения за один интервал необходимо увеличить до 1 часа (общее время испытания составит 5 часов). Кроме того, замену агрессивного раствора в процессе испытания можно полностью исключить, поскольку образующиеся продукты не влияют на кинетику химической реакции.

### **6.3 Использование полученных результатов в учебном процессе**

Результаты, полученные при выполнении работы, используются в учебном процессе механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

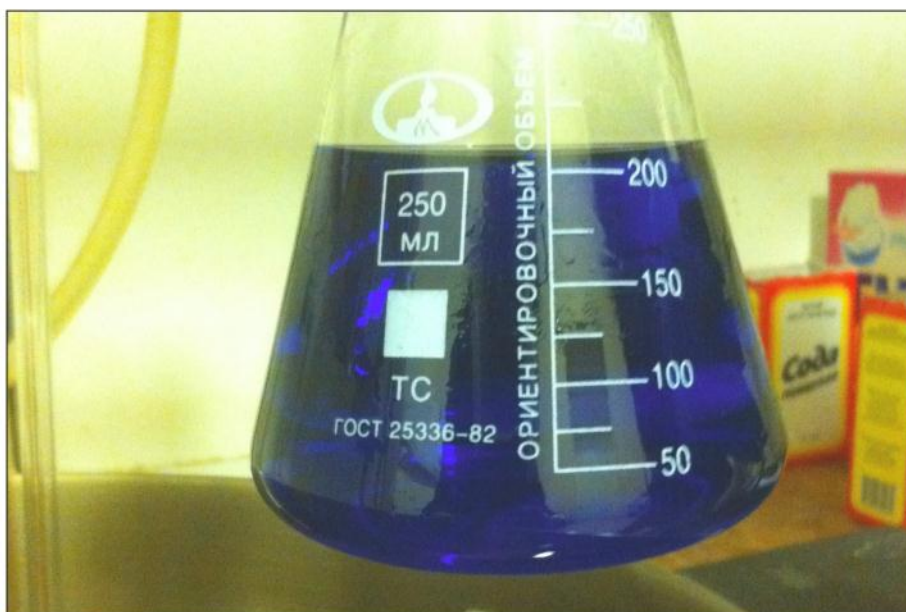


а



б

Рисунок 6.2 - Зависимость потери массы технически чистого титана ВТ1-0 от времени погружения в кипящих растворах концентрации 5...30 %:  
а - соляной кислоты; б - серной кислоты



а



б

Рисунок 6.3 - Изменение цвета раствора после коррозионных испытаний технически чистого титана в кипящих 30 % растворах: а - соляной кислоты; б - серной кислоты



Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе представлен в приложении В.

Проведенные исследования могут быть полезны при реализации электронно-лучевой наплавки поверхностных слоев с использованием других составов легирующей порошковой насыпки и материала основы, а также при получении *Ta-Zr* слоев другими методами высокоэнергетического нанесения.

#### **6.4 Опытный макет реактора**

На основании данных полученных при выполнении проекта ФЦП «Разработка технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов химических производств, работающих с использованием сильных кислот при повышенных температурах», соглашение № 14.604.21.0135 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований *RFMEFI60414X0135*)» в ИЯФ СО РАН был подобран оптимальный состав порошковой насыпки, который наносился на поверхность листов из сплава ВТ14. Из поверхностно легированных листов затем был сварен макет коррозионностойкого реактора, который испытывался в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты. Испытания показали, что скорость коррозии образцов полученных при лабораторных испытаниях совпадает со скоростью коррозии стенок макета реактора. Поэтому можно прогнозировать, что коррозионная стойкость материалов приведенных в работе будет близка к коррозионной стойкости при реальной эксплуатации.

#### **6.5 Выводы**

1. Электронно-лучевая наплавка порошковых смесей в воздушной атмосфере позволяет получать поверхностно легированные танталом и цирконием слои большой толщины (1,9...2,4 мм) на поверхности заготовок из различных титановых сплавов. Слои характеризуются более высоким уровнем прочности, износостойкости и коррозионной стойкости по сравнению с защищаемым материалом.

2. На основании проведенных исследований были даны рекомендации по режимам электронно-лучевой наплавки тантала и циркония на поверхность титановых заготовок и составов исходных порошковых насыпок. Полученные данные могут использоваться при определении оптимальных режимов и составов наплавочных смесей с другими коррозионностойкими элементами, неограниченно растворимыми в титановой матрице, а также при реализации метода поверхностно легирования на заготовки из конструкционных титановых сплавов, отличных от сплавов, рассмотренных в данной работе.

3. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

4. Испытания макета реактора, сваренного из поверхностно легированных заготовок, показали, что скорость коррозии стенок изготовленной емкости совпадает со скоростью коррозии срезанных слоев, испытанных в лабораторных условиях. Поэтому можно прогнозировать, что легирование поверхности титановых пластин изоморфными коррозионностойкими элементами обеспечивает близкие значения скорости коррозии как в лабораторных испытаниях, так и в реальных условиях эксплуатации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были исследованы структурные особенности поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых тантал-циркониевых смесей на поверхность заготовок из титановых сплавов. Проведен комплекс механических испытаний, направленных на определение свойств материала в условиях статических и динамических нагрузок, а также проведена оценка уровня износостойкости в условиях незакрепленных абразивных частиц.

Важной частью работы являлось исследование коррозионной стойкости сформированных слоев в кипящих растворах наиболее распространенных сильных кислот в зависимости от состава поверхностных сплавов.

### **Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:**

1. Электронно-лучевая наплавка в воздушной атмосфере является эффективным методом получения с высокой производительностью слоев большой толщины (1,9...2,4 мм) с различным соотношением тантала к цирконию на поверхности титановых заготовок. Наплавленные слои характеризуются бездефектным строением, как по сечению нанесенного материала, так и по зоне его сплавления с металлической основой. Концентрация легирующих элементов изменяется в диапазоне 4...31 % тантала при 28...12 % циркония. Нанесение только порошков циркония способствует формированию слоя с 35 % *Zr*. Реализация метода за два прохода электронного луча позволяет значительно повысить степень легирования поверхности титановых заготовок до 68 % (48 % *Ta* и 20 % *Zr*). Цирконий, входящий в состав исходных порошковых насыпок может выступать одновременно в роли легирующего элемента и смачивающего компонента.

2. Для всех поверхностно легированных слоев характерно наличие дендритной ликвации по сечению наплавленного материала. Оси и ветви дендритов обогащены танталом, междендритное пространство содержит больше титана и циркония. Увеличение концентрации тантала в поверхностном сплаве способствует

увеличению ликвации, достигающей 6-7 % при однократной и 16 % при двукратной наплавке.

3. Строение наплавленных слоев представлено преимущественно структурой пластинчатого типа. С увеличением содержания тантала в слоях дисперсность пластин увеличивается. Согласно совместному анализу рентгенограмм и дифракционных картин в поверхностных сплавах преимущественно образуется закаленная  $\alpha'$ -фаза титана. Изменение соотношения легирующих элементов в исходной порошковой насыпке в сторону больших концентраций тантала приводит к появлению на рентгенограммах слоев пиков  $\beta$ -фазы, которые фиксируются при 22 % *Ta* и 18 % *Zr*. При содержании тантала 31 % и циркония 12 % наряду с  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазой образуется  $\alpha''$ -фаза титана. Повторная электронно-лучевая наплавка позволяет сформировать слой на поверхности титановой заготовки представленный только высокотемпературной  $\beta$ -модификацией титана (48 % *Ta* и 20 % *Zr*).

4. Электронно-лучевое оплавление порошковых тантал-циркониевых смесей в воздушной атмосфере способствует формированию более прочных, чем основной металл слоев. Микротвердость полученных сплавов составляет 4500...5000 МПа что в 3,6 раза выше по сравнению с титаном ВТ1-0. Значение микротвердости растет с увеличением содержания циркония в слое при одновременном выведении тантала из него. Одним из основных механизмов упрочнения поверхностных сплавов является искажение кристаллической решетки за счет присутствия циркония, имеющего существенно больший атомный радиус по сравнению с титаном. Другой механизм связан с наличием некоторого количества газов, растворенных в объеме наплавленного материала. Упрочнение материала положительно сказывается на износостойкости полученных сплавов, которая в 2,1...3,3, раза превышает износостойкости титановой основы.

5. Совместное поверхностное легирование титановых образцов танталом и цирконием приводит к формированию слоев, обладающих повышенным уровнем прочности. Предел прочности слоев немонотонно растет от значений 410 до 650 МПа (для титана 300 МПа) при изменении соотношения легирующих элементов в исходной порошковой насыпке в сторону больших концентраций тантала.

Наличие более прочного слоя сказывается на показателях ударной вязкости сформированного металлического композита, которая снижается по сравнению с технически чистым титаном в состоянии поставки до 155...178 Дж/см<sup>2</sup>. Несмотря на это уровень ударной вязкости поверхностно легированных заготовок из ВТ1-0 выше, чем у большинства конструктивных титановых сплавов.

6. Создание тантал-цирконий содержащих слоев не приводит к значительному повышению уровня коррозионной стойкости в кипящей концентрированной азотной кислоте. Наибольший положительный эффект при однослойной наплавке фиксируется на составе 31 % *Ta* и 12 % *Zr*. Сплав корродирует в азотнокислом растворе со скоростью 0,143 мм/год, при скорости коррозии титана 0,191 мм/год. Многократное повышение коррозионной стойкости на системе *Ti-Ta-Zr* возможно при увеличении содержания легирующих элементов до 48 % *Ta* и 12 % *Zr*, что достигается в результате повторной наплавки. Сформированный таким способом слой снижает интенсивность растворения поверхности титана в 32 раза до 0,006 мм/год.

7. Кипящие растворы соляной кислоты являются агрессивной средой по отношению к титану и поверхностным сплавам. Наплавка тантала и циркония способствует снижению скорости коррозии титановой основы в 5...30 % растворах кислоты. С точки зрения промышленного применения из всех исследуемых материалов высокую стойкость имеет слой с 31 % *Ta* и 12 % *Zr* в разбавленном 5 % растворе соляной кислоты (0,1 мм/год). В более концентрированных растворах защитить титан возможно путем нанесения второго слоя с 48 % *Ta* и 20 % *Zr*. Скорость коррозии сформированного сплава менее 0,2 мм/год (до 20 % *HCl*), что в отдельных случаях на три порядка ниже, чем для титана ВТ1-0 испытанного в аналогичных условиях.

8. Наиболее сильное воздействие на титановую основу оказывают кипящие растворы серной кислоты. Создание слоев с различным соотношением тантала к цирконию в исходной насыпке за один проход электронного луча позволяют повысить коррозионную стойкость в 5...40 % растворах не менее чем в 5 раз. Для промышленного применения в кипящей серной кислоте до 40 % может быть ре-

комендован слой с 48 % *Ta* и 20 % *Zr*, полученный повторной наплавкой. Скорость коррозии сплава составляет менее 0,1 мм/год, а максимальный антикоррозионный эффект от нанесения такого состава по сравнению с титаном ВТ1-0 превышает 20000 раз.

9. Поверхностное легирование позволяет повысить коррозионную стойкость не только технически чистого титана ВТ1-0, но конструкционного титанового сплава ВТ14. Скорость коррозии *Ti-Ta-Zr* слоев, сформированных на пластинах из ВТ14, выше по сравнению со слоями, наплавленными на заготовки ВТ1-0, что связано с присутствием легирующих элементов в конструкционном сплаве, которые в процессе наплавки частично разбавляют наносимый материал.

10. Результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся на Механико-технологическом факультете по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Исследования, проведенные в диссертационной работе, позволили получить новые данные по структуре, механическим свойствам и коррозионной стойкости сплавов системы *Ti-Ta-Zr*, сформированных методом электронно-лучевой наплавки на заготовки из титановых сплавов. Установлено, что строение слоев нанесенных за один проход электронного луча на микроуровне представлено преимущественно структурой пластинчатого типа. С точки зрения коррозионной стойкости подобное строение не является благоприятным, поскольку в процессе пассивации материала образующаяся пленка будет разрушаться в местах чередования пластин вследствие нарушения когерентности. Более стойкой в агрессивных средах является структура с однофазным строением. В этом случае формирующаяся пленка будет иметь однородное строение и покрывать большие участки. Описанное влияние структуры на коррозионную стойкость может быть использовано для даль-

нейшего улучшения эксплуатационных характеристик материала для чего можно рекомендовать следующее:

- Провести дополнительную термическую обработку поверхностно легированных пластин обеспечивающую формирование однофазного строения (на слоях с концентрацией тантала более 26 %)
- Добавить в исходную порошковую насыпку сильные  $\beta$ -стабилизаторы в количестве, не оказывающем негативное влияние на коррозионные свойства сплава, но влияющие на полиморфное превращение  $\alpha \leftrightarrow \beta$

Для повышения коррозионной стойкости слоев, наплавленных на плоские заготовки из сплава ВТ14, рекомендуется повысить концентрацию тантала и циркония в слое, что обеспечит сопоставимый уровень коррозионной стойкости со слоями нанесенными на титан ВТ1-0.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрунько, А. Н. Титан в новой технике [Текст] / А. Н. Петрунько, Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко. – Москва : Металлургия, 1979. – 160 с.
2. Вульф, Б. К. Термическая обработка титановых сплавов [Текст] / Б. К. Вульф. – Москва : Металлургия, 1969. – 376 с.
3. Еременко, В. Н. Титан и его сплавы [Текст] / В. Н. Еременко. – Киев : Издательство Академии наук украинской ССР, 1960. – 499 с.
4. *Donachie, M. J. Titanium: A Technical Guide [Text] / M. J. Donachie. – 2 ed. – Ohio : ASM International, 2000. – 381 p.*
5. Титан и его сплавы в химическом машиностроении [Текст] / Б. А. Галицкий, М. М. Абелев, Г. Л. Шварц, Б. Н. Шевелкин ; под. ред. Б. А. Галицкий. – Москва : Машиностроение, 1968. – 340 с.
6. Абковец, С. Титан в промышленности [Текст] / С. Абковец, Дж. Бурке, Р. Хилц : пер. с англ. В. А. Алексеева ; под ред. С. Г. Глазунов, Л. П. Лужникова. – Москва : Государственное издательство оборонной промышленности, 1957. – 147 с.
7. Титан [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий, Ю. Г. Олесов, Р. А. Сяндлер. – Москва : Металлургия, 1983. – 559 с.
8. *Lütjering, G. Titanium [Text] / G. Lütjering, J. C. Williams. – Berlin : Springer – Verlag, 2003. – 369 p.*
9. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст] : учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – Москва : МИСИС, 1999. – 416 с.
10. Кац, Н. Г. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии [Текст] : учеб. пособие / Н. Г. Кац, В. П. Стариков, С. Н. Парфенов. – Москва : Машиностроение, 2011. – 436 с.
11. Малахов, А. И. Основы металловедения и теории коррозии : учебник для машиностроительных техникумов [Текст] / А. И. Малахов, А. П. Жуков. – Москва : Высшая школа, 1978. – 192 с.



12. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии [Текст] : И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов : под ред. И. В. Семеновой. 2002. – 336 с.
13. Коллингз, Е. В. Физическое металловедение титановых сплавов [Текст] / Е. В. Коллингз : пер. с англ. ; под. ред. Б. И. Веркин, В. А. Москаленко. – Москва : Металлургия, 1988. – 224 с.
14. Гордиенко, А. И. Структурные и фазовые превращения в титановых сплавах при быстром нагреве [Текст] / А. И. Гордиенко, А. А. Шипко. – Минск : Наука и техника, 1983. – 336 с.
15. Макквиллэн, М. К. Фазовые превращения в титане и его сплавах [Текст] / М. К. Макквиллэн : пер. с англ. К. М. Борзцовская, О. В. Каспарова ; под. ред. Н. Ф. Аношкина. – Москва : Металлургия, 1967. – 75 с.
16. Глазунов, С. Г. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы [Текст] / С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев. – Москва : Металлургия, 1974. – 368 с.
17. Титановые сплавы в машиностроении [Текст] / Б. Б. Чечулина, С. С. Ушаков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн ; под ред. Г. И. Капырина. – Ленинград : машиностроение, 1977. – 248 с.
18. *Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications [Text] / C. Leyens, M. Peters – Weinheim : WILEY – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 514 p.*
19. Применение титан в народном хозяйстве [Текст] / С. Г. Глазунов, С. Ф. Важенин, Г. Д. Зюков-Батырев, Я. Л. Ратнер. – Киев : Техника, 1975. – 200 с.
20. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов [Текст] / Е. В. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун и др. ; под ред. И. Ф. Аношкин, А. Ф. Белов, С. Г. Глазунов и др. – Москва : Металлургия, 1980. – 464 с.
21. Ильин, А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства : справочник [Текст] / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Польшкин. – Москва : ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
22. Фокин, М. Н. Титан и его сплавы в химической промышленности : справочное пособие [Текст] / М. Н. Фокин, Ю. С. Рускол, А. В. Мосолов. – Ленинград : Химия, 1978. – 200 с.

23. Меркулова, Г. А. *Металловедение и термическая обработка цветных сплавов* [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Меркулова. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2008. – 312 с.
24. Польшин, И. С. *Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов* [Текст] / И. С. Польшин. – Москва : Metallurgia, 1984. – 96 с.
25. Попов, Л. Е. *Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана: справочник термиста* [Текст] / Л. Е. Попов, А. А. Попов. – Москва : Metallurgia, 1991. – 503 с.
26. Тавадзе, Ф. Н. *Коррозионная стойкость титановых сплавов* [Текст] / Ф. Н. Тавадзе, С. Н. Манаджгаладзе – Москва : Metallurgia, 1969. – 208 с.
27. Шлугер, М. А. *Коррозия и защита металлов* [Текст] / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Ефимов. – Москва : Metallurgia, 1981. – 216 с.
28. Рускол, Ю. С. *Титановые конструкционные сплавы в химических производствах : Справочное издание* [Текст] / Ю. С. Рускол. – Москва : Химия, 1989. – 288 с.
29. Горынин, И. В. *Титан в машиностроении* [Текст] / И. В. Горынин, Б. Б. Чечулин. – Москва : Машиностроение, 1990. – 400 с.
30. Воробьева, Г. Я. *Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств* [Текст] / Г. Я. Воробьева. – Москва : Химия, 1975. – 816 с.
31. Лучинский, Г. П. *Химия титана* [Текст] / Г. П. Лучинский. – Москва : Химия, 1971. – 472 с.
32. Томашов, Н. Д. *Коррозия и защита титана* [Текст] / Н. Д. Томашов, Р.М. Альтовский. – Москва : Машгиз, 1963. – 168 с.
33. Томашов, Н. Д. *Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе* [Текст] / Н. Д. Томашов. – Москва : Metallurgia, 1985. – 80 с.
34. *Структура и коррозия металлов и сплавов : справочник* [Текст] / И. Я. Сокол, Е. А. Ульянин, Э. Г. Фельдгандлер и др. : под ред. Е. А. Ульянин. – Москва : Metallurgia, 1989. – 400 с.

35. Васько, А. Т. Электрохимия тугоплавких металлов [Текст] / А. Т. Васько, С. К. Ковач. – Киев : Техніка, 1983. – 160 с.
36. Туфанов, Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов : справочник [Текст] / Д. Г. Туфанов. – Москва : Metallurgiya, 1990. – 320 с.
37. Buhl H. *Korrosion und Korrosionsschutz : Titan und Titanlegierungen, Zirconium, Tantal und Niob* [Text] / H. Buhl. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2001. – P. 1370-1486.
38. Garverick, L. *Corrosion in the petrochemical industry* [Text] / L. Garverick. – Ohio : ASM International. – 1994. – 505 p.
39. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Неорганические кислоты [Текст] : справочник в 2-х кн. Кн. 2 / В. В. Батраков, В. П. Батраков, Л. Н. Пивоваров, В. В. Соболев : под ред. В. В. Батраков. – Москва : Metallurgiya, 1990. – 320 с.
40. Цвиккер, У. Титан и его сплавы [Текст] / У. Цвиккер : пер. с нем. ; под ред. О. П. Елютин, С. Г. Глазунов. – Москва : Metallurgiya, 1979. – 512 с.
41. *Titanium: Physical Metallurgy, Processing and Applications* [Text] / eds.: F.H. Froes. – Ohio : ASM International, 2015. – 404 p.
42. Petit, J. A. *Inhibitors for the corrosion of reactive metals: titanium and zirconium and their alloys in acid media* [Text] / J. A. Petit, G. Chatainier, F. Dabosi // *Corrosion Science*. – 1981. – Vol. 21. – №. 4. – P. 279-299.
43. Revie, R. W. *Uhlig's corrosion handbook* [Text] / Ed. R. W. Revie. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2011. – 1296 p.
44. Томашов, Н. Д. Пассивность и защита металлов от коррозии [Текст] / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – Москва : Наука, 1965. – 208 с.
45. Cotton J. B. *Anodische Passivierung von Titan* [Text] / J. B. Cotton // *Materials and Corrosion*. – 1960. – Vol. 11. – Iss. 3. – P. 152-155.
46. TIMET. *Titanium Metals Corporation. Corrosion resistance of titanium* [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.timet.com/assets/local/documents/technicalmanuals/corrosion.pdf>. – Заглавие с экрана.

47. *Corrosion-resistant titanium-base alloy* [Text] : пат. 4666666 США / *K. Taki, H. Sakyama* ; заявл.12.11.85; опубл. 19.05.87; N 622275
48. *Zitter, H. Korrosionseigenschaften von Reintitan und einer Titan-Palladium-Legierung* [Text] / *H. Zitter, F. Matzer, G. Kraxner* // *Materials and Corrosion*. – 1965. – Vol. 16. – Iss. 9. P. 741-750.
49. *Stern, M. The influence of noble metal alloy additions on the electrochemical and corrosion behavior of titanium* [Text] / *M. Stern, H. Wissenberg* // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1959. – Vol. 106. – Iss. 9. – P. 759-764.
50. Тугоплавкие металлы и сплавы [Текст] / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. Б. Поварова и др. – Москва : Metallurgiya, 1986. – 352 с.
51. Горощенко, Я. Г. Химия ниобия и тантала [Текст] / Я. Г. Горощенко ; под ред. И. А. Шека. – Киев : Наукова думка, 1965. – 483 с.
52. Справочник по редким металлам [Текст] / Пер. с англ. ; под ред. В. Е. Плющева. – Москва : Мир, 1965. – 946 с.
53. Тугоплавкие металл: применение и свойства тугоплавких металлов : Учебник [Текст] / В. С. Челноков, И. В. Блинков, В. Н. Аникин, А. О. Волхонский. – Москва : Издательский Дом МИСиС, 2011. – 114 с.
54. Коррозия : справочник [Текст] / под ред. Л. Л. Шрайер : пер. с англ. В. С. Синявский. – Москва : Metallurgiya, 1981. – 632 с.
55. Клинов, И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы [Текст] / И. Я. Клинов. – Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 292 с.
56. Гуляев, А. П. Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов [Текст] / А. П. Гуляев. – Москва : Наука, 1982. – 119 с.
57. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справочник в 3 томах : Т. 3. Кн. 2 / под ред. Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 2000. – 448 с.
58. *Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium* [Text] / *A. R. Shankar, V. R. Raju, M. N. Rao, U. K. Mudali, H. S. Khatak, B. Raj* // *Corrosion Science*. – 2007. – Vol. 49. – P. 3527-3538.

59. *Process Development for Fabrication of Zircaloy-4 Dissolver Assembly for Reprocessing of Spent Nuclear Fuel [Text]* / S. Tonpe, N. Saibaba, R. N. Jayaraj, A. R. Shankar, U. K. Mudali, B. Raj // *Energy Procedia*. – 2011. – Vol. 7. – P. 459-467.

60. *Structure of the oxide film on Ti–6Ta alloy after immersion test in 8 mol/L boiling nitric acid medium [Text]* / D. Guo, Y. Yang, J. Wu, B. Zhao, H. Zhao, H. Su, Y. Lu // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2013. – Vol. 189. – P. 122-126.

61. *Gamma-ray irradiation effect on corrosion rates of stainless steel, Ti and Ti-5Ta in boiling 9N nitric acid [Text]* / T. Yamamoto, S. Tsukui, S. Okamoto, T. Nagai, M. Takeuchi, S. Takeda, Y. Tanaka // *Journal of Nuclear Materials*. – 1996. – Vol. 228. – P. 162-167.

62. *Corrosion study of titanium-5% tantalum alloy in hot nitric acid condensate [Text]* / M. Takeuchi, Y. Sano, Y. Nakajima, G. Uchiyama, Y. Nojima, S. Fujine // *Proceedings of the 2012 20<sup>th</sup> international Conference on Nuclear Engineering collocated with the ASME 2012 Power Conference*. – Anaheim, 2012. – P. 335-340.

63. *Effect of metal ions in a heated nitric acid solution on the corrosion behavior of a titanium-5% tantalum alloy in the hot nitric acid condensate [Text]* / Y. Sano, M. Takeuchi, Y. Nakajima, H. Hirano, G. Uchiyama, Y. Nojima, S. Fujine, S. Matsumo // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 432. – P. 475-481.

64. *Tantalum-titanium corrosion resistant alloy [Text]* : пат. 2964399 США / L. R. Lyons ; заявл.25.06.59; опубл. 13.12.60; N 822727

65. *De Souza, K. A. Preparation and characterization of Ti–Ta alloys for application in corrosive media [Text]* / K. A. de Souza, A. Robin // *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57 – P. 3010-3016.

66. *De Souza, K. A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions [Text]* / K. A. de Souza, A. Robin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103. – P. 351-360.

67. Гибало, И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала [Текст] / И. М. Гибало : под ред. И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев и др. – Москва : Наука, 1967. – 353 с.
68. Ниобий и тантал [Текст] / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захарова. – Москва : Metallurgy, 1990. – 296 с.
69. Philip, A. *Metallic materials: Physical, Mechanical, and Corrosion properties* [Text] / A. Philip, P. E. Schweitzer. – New York : Marcel Dekker. – 2003. – 702 p.
70. *Titanium alloys with excellent corrosion resistant* [Text] : пат. 5238647 США / Y. Mitsuyoshi, K. Taki ; заявл.25.11.91; опубл. 20.08.02; N 5238647
71. *Formable acid resistant titanium alloys* [Text] : пат. 2819960 США / H. B. Bomberger ; заявл.15.11.56; опубл. 14.01.58; N 622275
72. Перельман, Ф. М. Молибден и вольфрам [Текст] / Ф. М. Перельман, А. Я. Зворник. – Москва : Наука, 1968. – 140 с.
73. *Corrosion resistant Ti alloy for sulphuric acid medium: Suitability of Ti–Mo alloys* [Text] / T. Balusamy, M. Jamesh, S. Kumar, T. S. N. S. Narayanan // *Materials and Corrosion*. – 2011. – Vol. 62. – P. 1-4.
74. *Electrochemical behavior of thermally treated Ti-1Ni-0.5Mo alloy in sulphuric acid solutions* [Text] / P. Y. Popa, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2006. – Vol. 20. – Iss. 1. – P. 65-73.
75. *Shapovalov, O. V. Corrosion and mechanical properties of titanium alloyed with aluminum, iron, and molybdenum* [Text] / O. V. Shapovalov, O. M. Shapovalova, T. I. Ivchenko // *Materials Science*. – 2006. – Vol. 42. – №. 5. – P. 41-44.
76. *Zhou, Y.-L. Corrosion behavior of Ti–Mo alloys cold rolled and heat treated* [Text] / Y.-L. Zhou, D.-M. Luo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 6267-6272.
77. *The corrosion behavior of sputter-deposited Mo-Ti alloys in concentrated hydrochloric acid* [Text] / P. Y. Park, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto // *Corrosion Science*. – 1996. – Vol. 38. – №. 10. – P. 1649-1667.

78. *Corrosion resistance testing of some binary titanium alloys in HCl solutions* [Text] / E. Vasilescu, M. V. Popa, P. Drop, M. Anghel, I. Ștefănescu // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2002. – Vol. 11. – P. 111-116.

79. *Schemel, J. H. ASTM Manual on Zirconium and Hafnium* [Text] / J. M. Schemel. – Philadelphia : ASTM, 1977. – 96 p.

80. Парфенов, Б. Г. Коррозия циркония и его сплавов [Текст] / Б. Г. Парфенов, В. В. Герасимов, Г. И. Венедиктова. – Москва : Атомиздат, 1967. – 257 с.

81. Дуглас, Д. Металловедение циркония [Текст] / Д. Дуглас : пер. с англ. ; под ред. А. С. Займовского. – Москва : Атомиздат, 1975. – 360 с.

82. *Kirk, E. R. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology : Zirconium and zirconium compounds* [Text] / R. E. Kirk, D. F. Othmer. – New York : John Wiley & Sons, 2000. – 38 p.

83. Миллер, Г. Л. Цирконий [Текст] / Г. Л. Миллер : пер. с англ. ; под ред. С. Г. Глазунов, Л. А. Киселев. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1955. – 392 с.

84. *Young, C. S., Industrial Applications of Titanium and Zirconium: Fourth Volume* [Text] / C. S. Young, J. C. Durham. – Philadelphia : ASTM, 1986. – 230 p.

85. Блюменталь, У. Б. Химия циркония [Текст] / У. Б. Блюменталь : пер. с англ. ; под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. И. Спицына. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. – 345 с.

86. *Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid* [Text] / S. Y. Yu, C. W. Brodrick, M. P. Ryan, J. R. Scully // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146. – Iss. 12. – P. 4429-4438.

87. *Yu, S. Y. Influence of Niobium and Zirconium Alloying Additions on the Anodic Dissolution Behavior of Activated Titanium in HCl Solutions* [Text] / S. Y. Yu, J. R. Scully, C. M. Vitus // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148. – Iss. 2. – P. B68-B78.

88. *The effect of Zr addition on the corrosion of Ti in acidic and reactive oxygen species (ROS)-containing environments* [Text] / Y. Zhang, A. J. Davenport, B. Burke, N.

Vyas, O. Addison // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. – 2018. – Vol. 4 (3) – P. 1103-1111.

89. Andreeva, V. V. *Corrosion and electrochemical properties of titanium, zirconium, and titanium-zirconium alloys in acid solutions [Text]* / V. V. Andreeva, A. I. Glukhova // *Journal of Applied Chemistry*. – 1962. – Vol. 12. – Iss. 10. – P. 467-468.

90. Kieffer, R. *Beitrag zum physikalischen und korrosionschemischen Verhalten von Iva-Metallegierungen [Text]* / R. Kieffer, F. Binder, H. Bach // *Materials and Corrosion*. – 1968. – Vol. 19. – Iss. 2. – P. 114-120.

91. *The Structure and Corrosion Resistance of the Coatings Obtained by Non-Vacuum Electron Beam Cladding of the Ti-Nb Powder Mixture on a Titanium Substrates [Text]* / I. A. Polyakov, V. V. Samoylenko, O. G. Lenivtseva, M. G. Golkovski // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788. – P. 267-273.

92. *Structure and corrosion resistance of Ti-Nb layers obtained by non-vacuum electron-beam cladding on CP titanium substrates [Text]* / I. A. Polyakov, D. S. Krivezhenko, V. V. Samoylenko, O. G. Lenivtseva, I. S. Ivanchik, L. V. Chuchkova // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1785. – Art. 040047.

93. *The technology of forming Ti-Nb layers on the surface of titanium alloy plates using a high-voltage electron beam output into a protective argon medium [Text]* / I. A. Polyakov, E. A. Lozhkina, V. V. Samoylenko, M. G. Golkovski, V. S. Lozhkin, O. G. Lenivtseva, O. E. Matts, L. V. Chuchkova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 286. – Art. 012019.

94. Holmes, D. R., *Corrosion of Hafnium and Hafnium Alloys [Text]* / D. R. Holmes. – Ohio : ASM International. – 2005. – Vol. 13B.

95. Kozak, C. M. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry: Zirconium & Hafnium: Inorganic & Coordination Chemistry [Text]* / C. M. Kozak, P. Mountford. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2006. – 24 p.

96. *Handbook of Corrosion Data [Text]* / Ed. by B.D. Craig, D. V. Anderson. – 2 ed. – Ohio : ASM International. – 1995. – 998 p.

97. Шека, И. А. *Химия гафния [Текст]* / И. А. Шека, К. Ф. Карлышева. – Киев : Наукова думка, 1973. – 455 с.



98. Mythili, R. *Characterization of passive oxide film on a Ti–5%Ta–1.8%Nb alloy on exposure to severe oxidizing conditions* [Text] / R. Mythili, S. Saroja, M. Vijayalakshmi // *Materials characterization*. – 2010. – Vol. 61. – P. 1326-1334.
99. *Effect of heat treatment on the corrosion behavior of Ti–5Ta–1.8Nb alloy in boiling concentrated nitric acid* [Text] / A. R. Shankar, R. K. Dayal, R. Balasubramaniam, V.R. Raju, R. Mythili, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V.S. Raghunathan // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 372. – P. 277-284.
100. *High corrosion resistant Ti–5%Ta–1.8%Nb alloy for fuel reprocessing application* [Text] / K. Kapoor, V. Kain, T. Gopalkrishna, T. Sanya, P.K. De // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – Vol. 322. – P. 36-44.
101. Raj, B. *Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants* [Text] / B. Raj, U. K. Mudali // *Progress in Nuclear Energy*. – 2006. – Vol. 48. – P. 283-313.
102. Masahiko, I. *Effects of Sn and Zr Additions on Phase Constitution and Aging Behavior of Ti-50 mass % Ta Alloys Quenched from  $\beta$  Single Phase Region* [Text] / I. Masahiko, S. Komatsu, Y. Nakamura // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45. – № 4. – P. 1106-1112.
103. *Effects of Sn and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Ta-Based Shape Memory Alloys* [Text] / Y. X. Tong, B. Guo, Y. F. Zheng, C. Y. Chung, L. W. Ma // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2011. – Vol. 20. – P. 762-766.
104. *Superconductivities and structural properties of ternary Ti-Zr-Ta alloys* [Text] / Z. W. Wang, L. Jia, H. X. Yang, H. F. Tian, H. L. Shi, Z. Wang, J. Q. Li // *Chinese Physics B*. – 2011. – Vol. 20. – №. 11. – Art. 117402.
105. *Thermal stability and high-temperature shape memory effect of Ti-Ta-Zr alloy* [Text] / X. H. Zheng, J. H. Sui, X. Zhang, Z. Y. Yang, H. B. Wang, X. H. Tian, W. Cai // *Scripta Materialia*. – 2013, – Vol. 68. – Iss. 12. – P. 1008-1011.
106. Голковский, М. Г. *Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Технологические возможности метода* [Текст] / М. Г. Голковский. – [Германия] : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 318 с.

107. Технологические лазеры [Текст] : справочник 2-х т. / Г. А. Абильситов, В. С. Голубев, В. Г. Гонтарь : под ред. Г. А. Абильситов. – Москва : Машиностроение, 1991. – 432 с.
108. Григорьянц, А. Г. Методы поверхностной лазерной обработки [Текст] : учеб. пособие для вузов в 7 кн. Кн. 3 / А. Г. Григорьянц, А. Н. Сафонов. – Москва : Высшая школа, 1987. – 191 с.
109. Высокоэнергетические процессы обработки материалов [Текст] / О. П. Соломенко, А. П. Алхимов, В. В. Марусина и др. – Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. – 425 с.
110. Леонтьев, П.А. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов [Текст] / П. А. Леонтьев, Н. Т. Чеканова, М. Г. Хан. – Москва : Metallurgia, 1986. – 142 с.
111. *Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures [Text] / V. K. Balla, S. Banerjee, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6. – P. 2329-2334.*
112. *Wear performance of laser processed tantalum coatings [Text] / S. Ditrack, V. K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Materials Science and Engineering C. – 2011. – Vol. 31. – P. 1832-1835.*
113. *LASER Additive Manufacturing of Titanium-Tantalum Alloy Structured Interfaces for Modular Orthopedic Devices [Text] / J. Fuerst, D. Medlin, M. Carter, J. Sears, G. V. Voort // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2015. – Vol. 67. – Iss. 4. – P. 775-780.*
114. *Microhardness and wear behaviour of surface modified Ti6Al4V/Zr-TiC metal matrix composite for advanced material [Text] / A. P. I. Popoola, O. F. Ochonogor, M. Abdulwahab, S. Pityana, C. Meacock // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2012. – Vol. 14. - №. 11-12. – P. 991-997.*
115. *Laser-assisted Zr/ZrO<sub>2</sub> coating on Ti for load-bearing implants [Text] / V. K. Balla, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Acta Biomaterialia. – 2009. – Vol. 5. – P. 2800-2809.*

116. *Corrosion behavior of Zr-based metallic glass coating on type 304L stainless steel by pulsed laser deposition method [Text]* / S. Ningshen, U. K. Mudali, R. Krishnan, B. Raj // *Surface & Coatings Technology*. - 2011. – Vol. 205. – P. 3961-3966.
117. Бобровский, Г. В. Современные технологии обработки материалов [Текст] / Г. В. Бобровский. – Москва : Машиностроение, 2015. – 304 с.
118. *Heimann, R. B. Plasma Spray Coating [Text]* / B. R. Heimann. – Weinheim : WILEY – VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. – 339 p.
119. Долгополов, Н. Н. Плазменная техника [Текст] / Н. Н. Красильников, В. И. Фридман. – Москва : Знание, 1975. – 64 с.
120. *Vacuum plasma spraying of tantalum and niobium [Text]* / E. Lugscheider, H. Eschnauer, B. Häuser, D. Jäger // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1985. – Vol. 3. – P. 2469-2474.
121. *Characterization of Thermal Diffusion Related Properties in Plasma Sprayed Zirconium Coatings [Text]* / K. J. Hollis, M. E. Hawley, P. O. Dickerson // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2012. – Vol. 21. – Iss. 3-4 – P. 409-415.
122. *Microstructure and Property of Zr-Based Metallic Glass Coating Formed by Gas Tunnel Type Plasma Spraying [Text]* / A. Kobayashi, T. Kuroda, H. Kimura, A. Inoue // *Journal of plasma and Fusion Research SERIES*. – 2009. – Vol. 8. – P. 1385-1388.
123. *Influence of Spraying Conditions on Properties of Zr-Based Metallic Glass Coating by Gas Tunnel Type Plasma Spraying [Text]* / A. Kobayashi, T. Kuroda, H. Kimura, A. Inoue // *Transactions of JWRI*. – 2009. – Vol. 38. – №. 1. – P. 49-55.
124. Аверьянова, И. О. Технология машиностроения. Высокоэнергетические и комбинированные методы обработки [Текст] : учебное пособие / И. О. Аверьянова, В. В. Клепиков. – Москва : ФОРУМ, 2008. – 304 с.
125. Краснов, А. Н. Низкотемпературная плазма в металлургии [Текст] / А. Н. Красильников, С. Ю. Шаривкер, В. Г. Зильберг. – Москва : Металлургия, 1970. – 216 с.

126. Рыкалкин, Н. Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов [Текст] / Н. Н. Рыкалкин, И. В. Зуев, А. А. Углов : под ред. А. М. Дальский, В. В. Иванов, В. С. Корсаков и др. – Москва : Машиностроение, 1978. – 239 с.

127. Аброян, И. А. Физические основы электронной и ионной технологии [Текст] : учеб. пособие / И. А. Аброян, А. Н. Андронов, А.И. Титов. – Москва : Высшая школа, 1984. – 320 с.

128. Могорян, Н. В. Электрические методы обработки материалов [Текст] : под ред. С. П. Фурсова / Н. В. Могорян. – Кишинев : Штиинца, 1982. – 219 с.

129. Артманов, Б. А. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов [Текст] : учеб. пособие в 2 томах. Т. 2. Обработка материалов с использованием высококонцентрированных источников энергии : под ред. В. П. Смоленцева. – Москва : Высшая школа, 1983. – 208 с.

130. Боровский, Г. В. Современные технологии обработки материалов [Текст] / Г. В. Боровский, С. Н. Григорьев, А. Р. Маслов. – Москва : Машиностроение, 2015. – 304 с.

131. *X-ray analysis of the structure-phase states of the Tantalum coating on NiTi substrate treated by electron beams [Text] / M. G. Ostapenko, L. L. Meisner, M. A. Zakharova, E. Yu. Gudimova // Materials Today : Proceedings. – 2015. – Vol. 2 – P. S901-S904.*

132. *Corrosion behaviour of carbon steel coated with Zr-based metallic glass [Text] / V. R. Raju, F. Schneider, W. Schwarz, J. Eckert, A. Gebert // Materials and Corrosion. – 2002. – Vol. 53. – P. 85-90.*

133. *Kryukova, O. Numerical and experimental study of electron-beam coatings with modifying particles FeB and FeTi [Text] / O. Kryukova, K. Kolesnikova, N. Gal'chenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 140. – Art. 012011.*

134. *Structure and properties of boride coatings synthesized from thermo-reactive powders during electron-beam surfacing [Text] / N. K. Galchenko, K. A. Kolesnikova, S. I. Belyuk, B. V. Dampilon // Advanced Materials Research. – Vol. 880. – P. 265-271.*

135. Получение коррозионно-износостойких покрытий на основе диборида титана методом электронно-лучевой наплавки [Текст] / О. К. Лепакова, Н. И. Афанасьева, Н. К. Гальченко, К. А. Колесникова // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2012. – № 4. – С. 21-24.

136. Гальченко, Н. К. Особенности формирования вакуумных электронно-лучевых покрытий системы Ti-B-Fe и их трибологические характеристики [Текст] / Н. К. Гальченко, К. А. Колесникова, С. И. Белюк // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – № 9. – С. 43-47.

137. Колесникова, К. А. особенности структурообразования и свойства покрытий на основе диборида титана, полученных электронно-лучевой наплавкой и газопламенным напылением [Текст] / К. А. Колесникова, Н. К. Гальченко // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № S1. – С. 165-168.

138. *Modification of the sample's surface of hypereutectic silumin by pulsed electron beam [Text] / M. E. Rygina, Yu. F. Ivanov, A. P. Lascone, A. D. Teresov, N. N. Cherenda, V. V. Ulgov, E. A. Petricova, M. V. Astaninskay // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 124. – Art. 012138.*

139. *Structure and properties of the wear-resistant facing modified by electron-beam processing [Text] / V. E. Kormyshev, V. E. Gromov, Yu. F. Ivanov, S. V. Konovalov // Uspehi Fiziki Metallov. – 2017. – Vol. 18. – № 2. – P. 111-139.*

140. *Regularities of the formation and the role secondary structures in the improvement of the wear resistance of commercially pure titanium VT1-0 [Text] / B. P. Gritsenko, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval, K. V. Krukovskii, N. V. Girsova, A. D. Teresov, I. V. Ratochka, I. P. Mishin // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33. – № 3. – P. 184-189.*

141. *Structure and wear resistance of electron-beam nitrous coating [Text] / N. A. Narkevich, D. N. Tagil'tseva, V. G. Durakov, I. A. Shulepov, E. A. Ivanova // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33. – № 5. – P. 512-520.*

142. *Gnyusov, S. F. The effect of thermal cycling by electron-beam surfacing on structure and wear resistance of deposited M2 steel [Text] / S. F. Gnyusov, A. A. Igna-*

tov, V. G. Durakov, S. Yu. Tarasov // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 263. – P. 215-222.

143. Stepulyak, S. V. *Formation of the structure of Ti-matrix composites under electron-beam facing on the Ti alloy VT6 surface [Text]* / S. V. Stepulyak, V. G. Durakov, Yu. I. Pochivalov, S. F. Gnyusov // *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*. – 2003. – № 4. – P. 31-35.

144. *Formation of wear-resistant chromium-vanadium cast iron coating using a continuous and pulsed electron beam [Text]* / N. V. Tatarkina, A. I. Ziganshin, B. V. Dampilon, V. G. Durakov, A. M. Tolstokulakov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 66. – Art. 012022.

145. Структура, трибологические и механические свойства азотистых электронно-лучевых покрытий, дисперсно-упрочненных частицами  $V(C, N)$  [Текст] / Н. А. Наркевич, Д. Н. Тагильцева, В. Г. Дураков, А. И. Шулепов, А. И. Смирнов // *Физика металлов и металловедение*. – 2013. – Т. 114. – № 6. – С. 583-592.

146. Структура и износостойкость электронно-лучевых азотистых покрытий [Текст] / Н. А. Наркевич, Д. Н. Тагильцева, В. Г. Дураков, А. И. Шулепов, Е. А. Иванова // *Трение и износ*. – 2012. – Т. 33. – № 5. – С. 512-520.

147. Структура и абразивная износостойкость керметов на основе карбида титана, полученных спеканием и электронно-лучевой наплавкой [Текст] / Г. А. Прибытков, В. Г. Дураков, И. В. Полев, М. И. Вагнер // *Трение и износ*. – 1999. – Т. 20. – № 4. – С. 393-399.

148. *D.C. High power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications [Text]* / R. A. Salimov, V. G. Cherepkov, J. I. Goludenko, G. S. Krainov, B. M. Korabelnikov, S. A. Kuznetsov, N. K. Kuksanov, A. B. Malinin, P. I. Nemytov, S. E. Petrov, V. V. Prudnikov, S. N. Fadeev, M. E. Veis // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000. – Vol. 53. – P. 661-665.

149. *Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum [Text]* / M. G. Golkovski, I. A. Bataev, A. A. Bataev, A. A. Ruktuev, T. V. Zhuravina, N. K. Kuksanov, R. A. Salimov, V. A. Bataev // *Materials Science & Engineering A*. – 2013. – Vol. 578. – P. 310-317.

150. Журавина, Т.В. Структура и свойства биметаллических материалов на основе титана, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки и сварки взрывом : дис. канд. техн. наук. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – 207 с.

151. Коррозионная стойкость слоев «Ti-Ta», сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси на пластины из технически чистого титана [Текст] / Т. В. Журавина, И. А. Батаев, М. Г. Голковский, А. А. Руктуев, В. В. Самойленко // Ползуновский вестник. – 2012. – № 3-1. – С. 80-84.

152. Многослойная электронно-лучевая наплавка танталсодержащих порошковых смесей на заготовки из титана ВТ1-0 [Текст] / М. Г. Голковский, В. В. Самойленко, А. И. Попелюх, А. А. Руктуев, Н. В. Плотникова, Н. С. Белоусова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2013. – № 4 (61). – С. 43-48.

153. *Corrosion Resistance of Multilayer Ti-Ta Coatings Obtained by Electron Beam Cladding in the Atmosphere [Text]* / A. Ruktuev, M Golkovski, V. Samoylenko, P. Komarov, I. Bataev, A. Bataev // *Advanced Materials Research*. – Vol. 1040. – P. 759-763.

154. *Non-vacuum electron beam multilayer cladding of Ta on Ti plates [Text]* / I. A. Bataev, M. G. Golkovskii, V. V. Samoilenko, A. A. Ruktuev, A. A. Polyakov, A. A. Bataev // *Interfinish-Seria 2014 : book abstr., intern. conf. on surface engineering for research and industrial applications, Novosibirsk, 30 June – 4 July 2014*. – Novosibirsk : NSTU Publ., 2014. – P. 32.

155. *Ruktuev, A. A. Structure and corrosion resistance of Ti-Ta-Nb coatings obtained by electron beam cladding in the air-atmosphere [Text]* / A. A. Ruktuev, V. V. Samoylenko, M. G. Golkovski // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 682 – P. 100-103.

156. Структурные исследования покрытий системы "титан-тантал", полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / И. А. Батаев, Т. В.

Журавина, О. Г. Ленивцева, Ю. Н. Ромашова, А. А. Руктуев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 3(56). – С. 56-59.

157. *Structure, properties and texturing of Ti-Ta-Mo alloys produced by non-vacuum electron beam surface alloying of Ti [Text]* / A. A. Ruktuev, I. A. Bataev, M. G. Golkovsky, A. A. Bataev, I. S. Laptev, A. M. Jorge // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788 – P. 230-236.

158. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. [Текст]. – Введ. с 01.07.1992 – Москва : Изд-во стандартов, 1991. – 5 с.

159. Руктуев, А. А. Повышение коррозионной стойкости сплава ВТ1-0 с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков тантала и ниобия : дис. канд. техн. наук. – Новосибирск: НГТУ, 2016. – 209 с.

160. *The study of the modes of Ta-Zr powder mixture non-vacuum electron-beam cladding on the surface of the cp-titanium plates [Text]* / V. V. Samoilenko, E. A. Lozhkina, I. A. Polyakov, O. G. Lenivtseva, I. S. Ivanchik, O. E. Matts // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 156. – Art. 012024.

161. *Structure and mechanical properties of a two-layered material produced by the E-beam surfacing of Ta and Nb on the titanium base after multiple rolling [Text]* / V. A. Bataev, M. G. Golkovski, V. V. Samoilenko, A. A. Ruktuev, I. A. Polyakov, N. K. Kuksanov // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 437. – P. 181-189

162. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан-тантал-ниобий на титан ВТ1-0 / И. А. Батаев, А. П. Алхимов, О. Г. Ленивцева, А. А. Руктуев, О. А. Бутыленкова, Т. В. Журавина // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 1 (54). – С. 90-95

163. ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах [Текст]. – Введ. с 01.01.1979 – Москва : Изд-во стандартов, 1979. – 10 с.

164. ГОСТ 23.208-79. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы [Текст]. – Введ. с 01.03.1981 – Москва : Изд-во стандартов, 1979. – 5 с.



165. ГОСТ Р 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования [Текст]. – Введ. с 01.01.2007 – Москва : Стандартиформ, 2007. – 20 с.

166. Розенфельд, И. Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / И. Л. Розенфельд, К. А. Жигалова. – Москва : Metallurgiya, 1966. – 347 с.

167. Фокин, М. Н. Методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / Н. М. Фокин, К. А. Жигалов. : под ред. Ф. Ф. Ажогин, П. А. Акользин, Я. М. Колотыркин и др. – Москва : Metallurgiya, 1986. – 80 с.

168. *The structure and corrosion resistance of Ti-Nb layers formed on the surface of CP-titanium by electron beam cladding [Text] / I. A. Polyakov, K. A. Kolesnikova, E. A. Lozhkina, V. V. Samoilenko // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1783. – Art. 020188*

169. *Atmospheric electron beam surface alloying of titanium with tantalum and niobium [Text] / A. A. Ruktuev, M. G. Golkovski, V. V. Samoilenko, I. A. Bataev, A. A. Bataev, I. K. Chakin, V. A. Bataev // Processing and Fabrication of Advanced Materials XXII. – 2013. – P. 341-355*

170. *Cladding of Tantalum and Niobium on Titanium by Electron Beam, Injected in Atmosphere [Text] / M. G. Golkovski, T. V. Zhuravina, I. A. Bataev, A. A. Bataev, S. V. Veselov, V. A. Bataev, E. A. Prikhodko // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 314-316. – P. 23-27.*

171. *The influence of non-vacuum electron-beam facing on the structure of Ti-Ta layers formed on the surface of VT1-0 alloy [Text] / V. V. Samoilenko, O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov, I. S. Laptev, N V. Martyushev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 124. – Art. 012117.*

172. *Influence of chemical composition of initial powders on structure and properties of «Ti-Ta-Zr» coatings fabricated on cp-titanium substrates by electron beam cladding [Text] / V. V. Samoilenko, D. V. Lazurenko, O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 66. – Art. 012026.*

173. *Fabrication of Multi-Layered Ti-Ta-Zr Coatings by Non-Vacuum Electron Beam Cladding* [Text] / V. V. Samoilenko, D. V. Lazurenko, O. G. Lenivtseva, V. S. Lozhkin // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 698. – P. 424-429.

174. *Structure and mechanical properties of coatings fabricated by nonvacuum electron beam cladding of Ti-Ta-Zr powder mixtures* [Text] / V. V. Samoilenko, O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov, I. S. Laptev // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1683. – Art. 020198.

175. *Structure and properties of surface-alloyed layers formed by non-vacuum electron beam cladding of Ta and Zr powders on commercially pure titanium plates* [Text] / V. V. Samoilenko, T. S. Ogneva, I. A. Polyakov, I. S. Ivanchik, O. G. Lenivtseva, O. E. Matts // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1785. – Art. 040057.

176. *Study of the effect of heat treatment on the structure of surface alloys formed on cp-titanium plates by electron beam cladding in the air atmosphere* [Text] / V. V. Samoilenko, I. A. Lozhkina, I. A. Polyakov, M. G. Golkovski, V. S. Lozhkin, V. A. Bataev, O. G. Lenivtseva, O. E. Matts // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 286. – Art. 012027.

177. Коррозия металлов [Текст] / пер. с англ. Е. И. Гурович ; под ред. В. В. Скорчеллетти. – Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. – 1256 с.

178. *The influence of non-vacuum electron-beam facing on the structure of Ti-Ta layers formed on the surface of VT1-0 alloy* [Text] / V. V. Samoilenko, O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov, I. S. Laptev, N V. Martyushev // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 124. – Art. 012117.

179. Кочергин, В. П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов : учеб. пособие [Текст] / В. П. Кочергин. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 1991. – 304 с.

180. Коррозионная и химическая стойкость материалов : справочник [Текст] / под ред. Н. А. Доллежалъ. – Москва : Государственное научно-техническое издательство машиностроительной и судостроительной литературы, 1954. – 570 с.

181. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст] / Н. П. Жук. – Москва : Металлургия, 1976. – 472 с.

182. Поляков, К. А. Коррозия и химически стойкие материалы [Текст] / К. А. Поляков, Ф. Б. Сломянская, К. К. Полякова. – Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953. – 203 с.

183. *Corrosion resistance of Ti-Ta-Zr coatings in the Boiling Acid Solutions* [Text] / I. A. Polyakov, O. G. Lenivtseva, V. V. Samoilenko, M. G. Golkovski, I. S. Ivanchik // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 156. – Art. 012023.

184. *Corrosion resistance of Ti-Ta-Nb and Ti-Ta-Zr coatings fabricated on VT14 Titanium alloy substrates using electron beam injected into the atmosphere* / V. Samoilenko, I. Polyakov, M. Golkovski, N. Kuksanov, O. Lenivtseva, I. Ivanchik // *Electrotechnica & Electronica ("E+E") : 12 International conference on electron beam technologies, Bulgaria, Varna, 13–18 June 2016 – № 5-6. – P. 195-198.*

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ  
РАБОТЫ В ООО «ИЯФ – ПЕРЕДОВЫЕ ПУЧКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»**



Общество с ограниченной ответственностью  
«ИЯФ – ПЕРЕДОВЫЕ ПУЧКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

630090, г. НОВОСИБИРСК, ПРОСПЕКТ АКАДЕМИКА ЛАРЕНТЬЕВА, 11

Телефон: +7383-329-47-01

ОГРН-1115476051240 ИНН-5408287334

Председателю диссертационного  
совета Д.212.173.13

д.т.н., профессору

Пустовому Н.В.

Исх. № 7

«19» сентября 2017 г.

Уважаемый Николай Васильевич!

Общество с ограниченной ответственностью «ИЯФ – Передовые Пучковые Технологии» (далее – ООО «ИЯФ-ППТ») являлось Индустриальным партнером ИЯФ СО РАН в рамках проекта на выполнение прикладных научных исследований по теме: «Разработка технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов химических производств, работающих с использованием сильных кислот при повышенных температурах» (соглашение № 14.604.21.0135 о предоставлении Субсидии между Минобрнауки России и ИЯФ СО РАН от 21.10.2014 г.). Соисполнителем работ по проекту является НГТУ.

Важным этапом работ по этому проекту явился комплекс исследований механических свойств и коррозионной стойкости поверхностных слоев, легированных танталом и цирконием, выполненный при определяющем участии молодым талантливым исследователем, сотрудником кафедры Материаловедение в машиностроении Механико-технологического факультета В.В. Самойленко под руководством сотрудника ИЯФ СО РАН к.ф.-м.н. М.Г. Голковского. Предложенные и разработанные В.В. Самойленко составы легирования покрытий способствовали повышению коррозионной стойкости основы, на которой сформированы покрытия, более, чем в 100 раз. Эти данные получили экспериментальное подтверждение в ходе испытаний коррозионной стойкости экспериментальных образцов металлических материалов на титановой основе в кипящей азотной и соляной кислотах, а также при испытаниях макета особо коррозионностойкого реактора, проведенных при определяющем участии В.В. Самойленко.

Полученные результаты легли в основу разделов 4 и 5 подготовленной В.В. Самойленко диссертации по теме «Структура, механические свойства и коррозионная стойкость поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых тантал-циркониевых смесей на титановые сплавы», представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении).

Результаты, полученные в ходе выполнения работ по проекту «Разработка технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов химических производств, работающих с использованием сильных кислот при повышенных температурах», в том числе – комплекс исследований механических свойств и коррозионной стойкости поверхностных слоев, легированных танталом и цирконием, представленный в диссертационной работе В.В. Самойленко, представляют практический интерес для ООО «ИЯФ-ППТ» и могут быть использованы для разработки технологии изготовления особо коррозионностойких реакторов для обработки материалов в агрессивных средах высоковольтным электронным пучком, выпущенным в атмосферу, как одной из перспективных радиационных технологий, в частности, для предприятий нефтегазохимии.

Директор ООО "ИЯФ ППТ"



Н.А. Фурнье

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

**ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА  
АППАРАТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СТОЙКОГО К  
ВОЗДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТ, ИЗ  
ТИТАНОВЫХ ЛИСТОВ С ВНУТРЕННИМ  
АНТИКОРРОЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ»**

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2621745

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА АППАРАТА ДЛЯ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СТОЙКОГО К  
ВОЗДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТ,  
ИЗ ТИТАНОВЫХ ЛИСТОВ С ВНУТРЕННИМ  
АНТИКОРРОЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И.  
Будкера Сибирского отделения РАН (ИЯФ СО РАН) (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2015135398

Приоритет изобретения 20 августа 2015 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 07 июня 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 20 августа 2035 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 621 745** (13) **C2**

(51) МПК

C23C 24/10 (2006.01)

B23K 28/02 (2014.01)

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2015135398, 20.08.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.08.2015

(43) Дата публикации заявки: 02.03.2017 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 07.06.2017 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

630090, г. Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, 11, ИЯФ СО РАН, ОНИО

(72) Автор(ы):

Голковский Михаил Гедалиевич (RU),  
Куксанов Николай Константинович (RU),  
Руктуев Алексей Александрович (RU),  
Поляков Игорь Анатольевич (RU),  
Дробяз Екатерина Александровна (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Самойленко Виталий Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт ядерной физики  
им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН  
(ИЯФ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2443800 C2, 27.02.2012.  
САМОЙЛЕНКО, В.В. и др., Структурные исследования покрытий системы "Ti-Ta-Zr", сформированных электронно-лучевой наплавкой на поверхности чистого титана. Материалы 52-й международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 11-18 апреля 2014 г., с. 16. КОМАРОВ, П.Н. и др., Исследование сварных соединений материалов с коррозионностойкими покрытиями системы Ti-Ta на титановой основе. Материалы 53-й международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 11-17 апреля 2015 г., с. 16. РУКТУЕВ, А.А. и др., Формирование покрытий системы Ti-Ta-Nb на поверхности титана VT1-0. Материалы 51-й международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 12-18 апреля 2013 г., с. 61. БАТАЕВ, И.А. и др., "Структурные исследования покрытий системы "титан-тантал", полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки". Обработка металлов. Материаловедение. N 3 (56), 2012 г., с. 56-59. CN 101603134 A, 16.12.2009.

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА АППАРАТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СТОЙКОГО К ВОЗДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТ, ИЗ ТИТАНОВЫХ ЛИСТОВ С ВНУТРЕННИМ АНТИКОРРОЗИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ  
РАБОТЫ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор

Новосибирского государственного  
технического университета

д. т. н., профессор

Г. И. Расторгуев

12 февраля 2018 г.



## АКТ

использования результатов диссертационной работы  
аспиранта В.В. Самойленко в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы аспирантом Самойленко Виталием Вячеславовичем проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных проблеме повышения коррозионной стойкости титановых сплавов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков тантала и циркония. Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Настоящий акт подтверждает, что результаты, полученные В.В. Самойленко, используются в учебном процесс на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технология материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работах по дисциплинам «Высокоэнергетические методы обработки» и «Материаловедение»).

Декан механико-технологического  
факультета к.т.н., доцент

В.В. Янпольский