



УТВЕРЖДАЮ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИфедеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования**«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)**

Гагарина пр., 23, г. Нижний Новгород,

Россия, ГСП-20, 603950

Тел. (831)462-30-90 Факс (831)462-30-85

e-mail: unn@unn.ru

Проректор по научной работе
Национального исследовательского
Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского

М.В. Иванченко

«28» сентября 2021 г.26.01.2021 № 42-05
на № 40/13-42 от 17.12.2020

НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
Вх. № 212	в ДЕЛО
«28» 01 2021 г.	№
Осн. 6 л.	подл.
Прил. л.	

ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертацию Малинкиной Юлии Юрьевны
на тему: «Повышение коррозионных характеристик титановых сплавов для морской
техники модифицированием (микролегированием) элементами платиновой группы»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)**

В настоящее время титановые сплавы активно используются в атомном машиностроении для создания теплообменного оборудования современных ядерных энергетических установок (ЯЭУ), а также в морском судостроении, например, при создании корпусов глубоководных аппаратов. Это выдвигает жесткие требования к механическим свойствам и эксплуатационным характеристикам титановых сплавов, которые должны обеспечивать длительную безаварийную работу высокоответственных конструкций. Современные титановые сплавы для морской техники должны обладать высокой прочностью, циклической долговечностью на воздухе и в агрессивной среде, а также высокой коррозионной стойкостью и коррозионно-механической прочностью при комнатной и повышенной температурах.

В настоящее время промышленные титановые сплавы (ПТ-3В, ПТ-7М и др.) не обеспечивают необходимого уровня коррозионной стойкости изделий в эксплуатационных условиях. В частности, стандартные псевдо- α титановые сплавы, используемые при изготовлении трубных систем парогенераторов транспортных ЯЭУ, в эксплуатационных условиях проявляют повышенную склонность к горячей солевой коррозии, которая часто имеет межкристаллитный характер. Этот фактор, при нарушении оптимальных водно-химических режимов эксплуатации, может приводить к снижению работоспособности трубных систем парогенераторов ЯЭУ. Не менее важна задача одновременного обеспечения повышенной прочности и коррозионной стойкости для псевдо- β титановых сплавов, необходимых для изготовления высоконагруженных элементов глубоководной морской техники.

Одним из путей повышения коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности титановых сплавов является оптимизация их химического состава – выбор

оптимальных легирующих элементов и их концентрации, а также совершенствование технологии термомеханической обработки титановых сплавов.

В связи с этим исследования коррозионной стойкости модифицированных (микролегированных) титановых сплавов, проведенные Малинкиной Юлией Юрьевной и направленные на определение возможностей дальнейшего повышения коррозионной стойкости и эксплуатационных характеристик титановых сплавов за счет их легирования элементами платиновой группы, выявление особенностей коррозионного разрушения модифицированных титановых сплавов и изделий из них являются важными и **актуальными**.

Диссертационная работа изложена на 202 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений (двух актов внедрения).

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, связанная с одной стороны с применением титановых сплавов для изделий атомного машиностроения и морского судостроения, которые предъявляют высокие требования к титановым сплавам по прочности, коррозионной стойкости, коррозионно-усталостной прочности и стойкости против коррозионного растрескивания под напряжением. Отмечено, что к настоящему моменту в литературе слабо рассмотрены вопросы легирования титановых сплавов элементами платиновой группы (рутением и палладием), а также вопросы влияния этих легирующих элементов на коррозионную стойкость титановых сплавов в эксплуатационных условиях.

В первой главе проанализированы результаты исследований отечественных и зарубежных ученых по теме диссертации; большое внимание уделено проблеме анализа коррозионного поведения титановых сплавов в различных условиях, в том числе – при эксплуатации в составе морских конструкций и в составе парогенераторов и теплообменного оборудования ЯЭУ. Проведен анализ существующих подходов к повышению коррозионной стойкости титановых сплавов различных классов. На основании проведенного анализа сформулированы задачи работы.

Вторая глава диссертации посвящена обоснованию выбора составов выбранных титановых сплавов, описанию подхода к выбору легирующих элементов платиновой группы (модификаторов), а также описанию технологии изготовления из них полуфабрикатов. В п.2.4 диссертации приведено подробное описание технологии нанесения на титановые сплавы защитных коррозионно-стойких покрытий, содержащих элементы платиновой группы.

В качестве объектов исследования в работе Малинкиной Ю.Ю. использованы титановые α -, псевдо- α и псевдо- β сплавы систем Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb, которые дополнительно легировались рутением, который обладает наибольшей доступностью на территории Российской Федерации среди всех элементов платиновой группы.

В главе 2 рассмотрены два основных способа повышения коррозионной стойкости титановых сплавов – формирование защитных покрытий и объемное легирование.

Рассмотрены технологии нанесения защитных коррозионно-стойких покрытий на титановые сплавы и показано, что наиболее оптимальным является шликерный способ нанесения покрытий, обеспечивающих повышенную (по отношению к другим технологиям) адгезию покрытий.

Методом вакуумно-дуговой выплавки осуществлено изготовление опытных слитков сплавов систем Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo микролегированных рутением и палладием, описаны технологические режимы изготовления слитков, а также режимы изготовления опытных партий прутков и поковок.

Третья глава диссертационной работы Малинкиной Ю.И. состоит из нескольких больших параграфов.

В п.3.1.1 диссертации приведено описание разработанных методик коррозионных испытаний титановых сплавов – электрохимической методики испытаний на стойкость к питтинговой коррозии (п.3.1.1.2), методики испытаний титановых сплавов на стойкость к щелевой коррозии (п.3.1.1.4), по результатам разработки которых выпущен руководящий документ РД5.АЕИШ.3623-2013 «Определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов. Методика». С использованием разработанных методик проведены исследования влияния легирования рутением на коррозионную стойкость α - и псевдо- α титановых сплавов и показано, что микродобавки элементов платиновой группы способствуют повышению стойкости титановых сплавов к питтинговой (п.3.1.2) и щелевой коррозии (п.3.1.3). На основании автоклавной методики АО «ОКБМ Африкантов» в ЦНИИ КМ «Прометей» была создана методика проведения испытаний на горячую солевую коррозию и на примере поковок из сплавов Ti-Al-Zr показано, что микролегирование рутением приводит к уменьшению потери массы образцов (снижению скорости общей коррозии), а также к уменьшению максимальной глубины коррозионных язв. Эффективность применения разработанных методик свидетельствует о высокой практической новизне и актуальности работы.

В п.3.1.5 рассмотрена коррозионная стойкость защитных покрытий, нанесенных на поверхность титановых сплавов различными способами – методом микродугового оксидирования, осаждения химическим путем из раствора с активным восстановителем и шликерным методом. Показано, что наиболее оптимальным является шликерный способ нанесения покрытий, обеспечивающий наиболее высокий уровень адгезии и коррозионной стойкости покрытий. Это, по мнению автора, позволяет рассчитывать на эффективность применения шликерных покрытий для защиты некоторых элементов конструкций из титановых сплавов.

В п.3.2 и 3.3 диссертации рассмотрены (скорректированы) методики испытаний титановых сплавов на стойкость к коррозионному растрескиванию и циклическую долговечность. Скорректированная методика испытаний на коррозионное растрескивание оформлена в виде руководящего документа РД5.АЕИШ.3649-2013 «Определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании. Методика», которая согласована с ФГУП «Крыловский ГНЦ».

С использованием скорректированных методик проведен большой цикл исследований микролегированных титановых сплавов, показавший благоприятное влияние микродобавок рутения на стойкость титановых сплавов к коррозионному растрескиванию под напряжением и стойкость к коррозионно-усталостному разрушению.

В п.3.4 диссертации проведены исследования влияния микродобавок легирующих элементов платиновой группы на коррозионную стойкость титановых сплавов, в том числе проведены подробные исследования особенностей распределения рутения в α -, псевдо- α и псевдо- β титановых сплавах, и предложена модель воздействия микродобавок рутения на коррозионную стойкость титановых сплавов. Представленные результаты обладают **существенной научной новизной и оригинальностью.**

Четвертая глава диссертации посвящена практическому применению результатов работы - микролегированных титановых сплавов и методик их исследований.

В п.4.1-4.2 диссертации представлены практические результаты по разработке опытно-штатной партии труб из α -титанового сплава Ti-Al-Zr легированного рутением и палладием, разработанное ТУ 1825-156-07516250-2015 на новые трубы, согласованные с заводом-изготовителем (АО «ЧМЗ») и результаты их коррозионных испытаний. Показано, что наибольшее влияние рутения и палладия на коррозионную стойкость титановых труб наблюдается в случае испытаний на горячую солевую коррозию (количество и глубина

коррозионных язв уменьшается в 3-4 раза). С практической точки зрения также важно, что эффективность рутения и палладия, с точки зрения обеспечения коррозионной стойкости титанового сплава, находится примерно на одинаковом уровне.

В п.4.3 представлены практические результаты по разработке высокопрочных псевдо- α сплавов морского назначения. Показано, что применение микролегированных рутением морских титановых сплавов целесообразно для элементов и деталей, работающих в агрессивных условиях. Для практического применения модифицированных титановых сплавов были выпущены технические условия ТУ 1825-163-07516250-2015, изготовлена и аттестована опытная партия поковок из модифицированных титановых сплавов.

В п.4.4 диссертации представлены Методика определения стойкости титановых сплавов к питтинговой и щелевой коррозии (РД5.АЕИШ.3623-2013) и Методика определения стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании (РД5.АЕИШ.3649-2013).

В заключении диссертационной работы по результатам проведенных исследований автор сформулировал основные выводы по своей диссертационной работе. На основании обобщения результатов диссертационной работы показано, что одним из наиболее перспективных путей повышения коррозионной стойкости морских и теплостойких титановых сплавов является их модификация (легирование) элементами платиновой группы (рутением, палладием), при этом эффективность рутения и палладия для теплостойких титановых сплавов находится примерно на одинаковом уровне.

В Приложении к диссертации представлены Акты внедрения результатов работы – акт АО «ЧМЗ», утвержденный заместителем генерального директора – технического директора АО «ЧМЗ», и акт АО «ОКБМ Африкантов», утвержденный первым заместителем генерального директора – генерального конструктора АО «ОКБМ Африкантов».

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений и заключается в разработке подхода, позволяющего проводить выбор легирующих элементов платиновой группы (рутения, палладия) и их концентрации для модифицирования титановых сплавов, а также в разработке технологии изготовления труб из них.

С практической точки зрения также очень важно, что разработанные в работе и выпущенные в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов) методики коррозионных испытаний внедрены в практику и применяются в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», а также используются в ФГУП «Крыловский ГНЦ» при проведении аттестационных испытаний титановых сплавов по Программе МВК. В работе представлены акты внедрения модифицированных титановых сплавов на АО «Чепецкий механический завод» и АО «ОКБМ Африкантов».

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением современных исследовательских методов и оборудования, большим объемом экспериментальных данных, а также внедрением полученных результатов.

Личное участие автора в получении научных результатов диссертации заключается в выборе наиболее перспективного катодного модификатора платиновой группы (рутения), изучении и освоении методов модифицирования титановых сплавов (микролегирование и нанесение защитных покрытий); разработке и уточнении методик коррозионных испытаний титановых сплавов; в планировании и проведении экспериментов в соответствии с разработанными методиками на щелевую и солевую коррозию, коррозионное растрескивание и малоцикловую усталость; в анализе результатов по влиянию структуры титановых сплавов на основные полученные экспериментальные данные; участии в разработке технологических схем изготовления опытной партии деформированных полуфабрикатов из микролегированных титановых сплавов в ФГУП «ВИАМ» и АО «ЧМЗ»;

участие в подготовке и проведении экспериментальных исследований труб из микролегированных титановых сплавов на общую, щелевую и солевую коррозию в АО «ОКБМ Африкантов»; изучении особенностей распределения рутения в титановых сплавах разных классов; разработке модели взаимодействия коррозионной среды с поверхностью титановых сплавов при наличии модификатора (рутения) в сплавах Ti-Al-Zr, Ti-Al-V-Mo, объясняющей эффекты их пассивации и повышения коррозионной стойкости в экстремальных условиях.

Основные положения работы широко представлены и обсуждены на отечественных и международных научных конференциях. По результатам диссертации опубликовано 7 статей в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ («Вопросы материаловедения», «Материаловедение», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Титан»), в т.ч. 3 статьи изданы на английском языке и индексируются в БД SCOPUS. Практические результаты защищены 6 патентами РФ. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание, новизну и выводы работы.

Рекомендации по дальнейшему использованию.

Полученные научные результаты и практические рекомендации диссертационной работы могут быть использованы при разработке новых марок коррозионностойких титановых сплавов, предназначенных для атомного машиностроения и морской техники.

Диссертационная работа Малинкиной Ю.Ю. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, основные положения, выводы и рекомендации являются логичными и достаточно хорошо аргументированными.

К работе имеются следующие **замечания**:

1. В диссертации отсутствует глава, посвященная описанию экспериментальных методик. Методики исследований описаны в начале каждой из глав, что приводит к дублированию, а также отсутствию ряда важной методической информации, например, о точности измерения основных параметров.
2. Анализ результатов усталостных испытаний показывает, что добавка рутения приводит к увеличению циклической долговечности титановых сплавов (см., например, рисунок 3.33 на стр.134). Автор не раскрывает причин повышения циклической долговечности титановых сплавов при испытаниях на воздухе. Отметим, что в тексте диссертации отсутствует информация о результатах фрактографического анализа изломов образцов, которая позволила бы прояснить механизм влияния микродобавок рутения на сопротивление титановых сплавов зарождению и распространению усталостных трещин.
3. Для оценки склонности титановых сплавов к питтинговой коррозии используется методика электрохимических испытаний, описанная на стр.77-78 диссертации. В качестве критерия склонности сплава к питтинговой коррозии используется разница между потенциалом питтингообразования $E_{по}$ и потенциалом репассивации ($E_{рп}$). Эти величины определяются как точки пересечения горизонтальной оси касательными, проведенными к линейным участкам прямого и обратного хода кривой $I(E)$. Такой подход выдвигает жесткие требования к процедуре проведения касательных на линейных участках кривой $I(E)$. Как видно из рис. 3.7 на стр. 87, для сплавов Ti-Al-V и Ti-Al-V-Ru линейные участки на экспериментальных зависимостях $I(E)$ отсутствуют, что делает затруднительной задачу определения потенциалов питтингообразования и репассивации.
4. Автор утверждает, что рутений образует сегрегации на границах зерен (в α -сплавах) или в частицах β -фазы, расположенных по границам зерен α -фазы (в псевдо- α сплавах). Это приводит к формированию разницы потенциалов между границами зерен или частицами β -фазы и кристаллической решеткой α -Ti. Вследствие этого, по мнению автора, на

определенном участке поверхности «возникает защитный эффект» (стр. 148), природа которого автором не объясняется.

5. Основной методикой исследования распределения легирующих элементов в кристаллической решетке титановых сплавов является энергодисперсионный (рентгеноспектральный) микроанализ. В тексте диссертации отсутствует информация о том, с какой точностью определялась концентрация рутения, а также об используемом оборудовании. Следует отметить, что обычная для EDS-метода достоверность определения легирующих элементов варьируется от 0.1 до 0.5 вес.%, что сопоставимо с общей концентрацией рутения в составе титанового сплава. В связи с этим утверждение автора о том, что концентрация рутения в объеме зерен α -Ti стремится к нулю (стр. 139) нуждается в дополнительном обосновании. Это важно в связи с объяснением возможной причины возникновения «защитного эффекта» (см. выше), поскольку присутствие рутения в кристаллической решетке титана может объяснить наблюдаемые закономерности.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертационная работа Малинкиной Ю.Ю. на тему «Повышение коррозионных характеристик титановых сплавов для морской техники модифицированием (микролегированием) элементами платиновой группы», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. и постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016г., а её автор, Малинкина Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Работа заслушана и обсуждена на объединенном заседании Отдела физики металлов Научно-исследовательского физико-технического института Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и кафедры физического материаловедения Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 22 января 2021 г., протокол заседания №5.

Заведующий кафедрой
физического материаловедения ННГУ,
директор Научно-исследовательского
физико-технического института ННГУ

ВЗ

Чувильдеев Владимир Николаевич

Чувильдеев Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физического материаловедения Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, директор Научно-исследовательского физико-технического института Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Тел. (831) 462-3120. Email: chuvildeev@nifti.unn.ru Web-сайт: <http://www.unn.ru>