

**Відгук
офіційного опонента**

**на дисертаційну роботу Шляхетки Христини Сергіївни
«МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ПОРУВАТОГО ТИТАНУ
ВТ1-0 ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
зі спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство**

Актуальність теми

Для розширення області застосування виробів з титану і його сплавів необхідно підвищити вихід придатного матеріалу, знизити вартість титану, створити високоефективні технології утилізації відходів. Ці обставини стимулюють створення методів для виробництва напівфабрикатів і заготовок з титану, розміри яких були б близькі до чистових розмірів деталей. Один з таких найбільш перспективних способів - порошкова металургія. Однак механічні характеристики отриманих деталей зазвичай не задовільняють експлуатаційні вимоги, так як є меншими ніж у деталей виготовлених із литих і деформованих сплавів того ж складу. Деталі, виготовлені холодним пресуванням та наступним спіканням металевих порошків мають об'ємну поруватість 5-10 %, що значно знижує пластичність та ударну в'язкість, а також і протикорозійні властивості. Хоча, наприклад, компактування легованих мікрогранул сферичної форми шляхом гарячої деформації і забезпечує 100 % щільність заготовок та високий рівень механічних властивостей, однак призводить до підвищення вартості деталей. У роботі запропоновані методи додаткового оброблення титану ВТ1-0, отриманого методом порошкової металургії для підвищення протикорозійних властивостей шляхом зменшення поруватості металу: внаслідок зміни технологічних параметрів під час синтезу титану (підвищеннем температури, тиску, зменшуючи розміри порошкових фракцій та керуючи складом порошкових сумішей), пластичною деформацією, та хіміко-термічним обробленням.

На основі викладеного, є всі підстави вважати, що дисертаційна робота Шляхетки Христини Сергіївни, яка присвячена встановленню закономірностей впливу структурних особливостей титану ВТ1-0, отриманого методом порошкової металургії, на його корозійну тривкість у агресивних середовищах та способів протикорозійного захисту спеченого титину, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Актуальність роботи підтверджується її виконанням у рамках тем відомчого замовлення та проектів конкурсної тематики НАН України: «Розроблення способів поверхневого модифікування спеченого титану для підвищення корозійної тривкості в агресивних середовищах неорганічних кислот» (№ державної реєстрації 0115 U000121, 2015-2017 рр.); «Підвищення

зносостійкості та корозійної тривкості титанових сплавів, синтезованих методом порошкової металургії» (№ державної реєстрації 0118U000459, 2018-2020 рр.); проекту «Розроблення технології модифікування поверхневих шарів спечених порошкових титанових сплавів для підвищення корозійної та корозійно-абразивної тривкості в агресивних середовищах хімічного виробництва» (№ державної реєстрації 0116U006338, 2016 р., 0117U000718, 2017 р., 0118U000472, 2018 р., 0119U101188, 2019 р., 0119U101188, 2020 р.) Програми «Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд (РЕСУРС-2)»

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформованих в дисертації, їх достовірність і новизна.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи Шляхетки Х.С. підтверджуються використанням широкого спектру сучасних методів дослідження, чітким формулюванням задач і комплексним підходом до їх розв'язання, значним обсягом експериментальних результатів.

Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: XXIII, XXIV, XXV Відкритій наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (Львів, 2013, 2015, 2017); 4-й Міжнар. наук.-техн. конф. «Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення і експлуатації машинобудівних конструкцій» (Львів, 2014); VII, VIII, IX Міжнар. наук.-техн. конф. «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (Київ 2015, 2016, 2017); XIII, XIV Int. Conf. «Problems of corrosion and corrosion protection of Materials» (Lviv, 2016, 2018); Міжнар. наук.-техн. конф. молодих науковців «Сучасні технології в механіці» (Хмельницький, 2016); 5th Int. Acad. Conf. «Mechanical engineering, materials science, transport» (Lviv, 2016); XIV Всеукр. наук.-практ. конф. «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, 2016); 9th Int. Conf. of young scientists on welding and related technologies (Kyiv, 2017); Міжнар. наук. конф. «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» (Київ, 2018); Young Scientists Conf. on Materials Science and Surface Engineering (Lviv, 2019); XIV Міжнар. наук.-техн. конф. «Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів» (Запоріжжя, 2019); 6th Int. Conf. Highmathtech (Kyiv, 2019); Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (Ужгород, 2019).

Крім того, робота у повному обсязі доповідалася і обговорювалася на науковому семінарі «Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні металів» Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України.

Структура та зміст дисертації.

Дисертація складається з анотації українською, англійською та російською мовами, списку публікацій здобувача, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Загальний обсяг роботи становить 194 сторінки, вона містить 112 рисунків, 33 таблиці, список використаних джерел із 230 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і завдання роботи, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також наведені дані щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та публікації за темою досліджень.

В першому розділі наведено огляд літературних джерел, де проаналізовано перспективу та доцільність використання поруватого титану ВТ1-0 для виготовлення виробів, що працюють в умовах контакту з агресивним середовищем. Зроблено аналіз можливих способів підвищення корозійної тривкості титанових сплавів. Показано, що модифікуванням поверхневих шарів, в тому числі шляхом термодифузійного насичення поверхні титану елементами втілення, можна впливати на фазово-структурний стан поверхні та формувати захисні модифіковані, котрі забезпечуватимуть необхідні експлуатаційні характеристики. Сформульовано мету та завдання роботи.

У другому розділі охарактеризовано досліджуваний матеріал – титан ВТ1-0, отриманий методом порошкової металургії. В ході роботи проведено дослідження властивостей поруватого титану після пластичного деформування та з модифікованими дифузійним обробленням поверхневими шарами, використовуючи наступні методи металографічного, дюрометричного, профілометричного, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів, а також рентгеноспектрольний мікроаналіз та проводили корозійні випробування.

У третьому розділі вивчено вплив технологічних параметрів виготовлення титану методом порошкової металургії на формування структури та поруватості титану ВТ1-0.

Встановлено, що змінюючи склад вихідної порошкової сировини (а саме, збільшення кількості порошку гітриду титану) можна формувати структуру з меншою поруватістю, та більшою кількістю пор з високим ступенем сфероїдизації. Поруватість зменшується і зі збільшенням тиску пресування та температури спікання, а також внаслідок використання порошкових сумішей у котрих розмір порошкових фракцій не перевищує 100 мкм.

У четвертому розділі досліджено корозійну поведінку спеченого титану у водних розчинах неорганічних кислот. Дослідили, що негативний вплив на корозійну тривкість титану, отриманого методом порошкової металургії мають пори, що виходять на поверхню матеріалу: вони є дефектами структури, на котрих в першу чергу активуються процеси розчинення.

Встановлено лінійну залежність швидкості корозії спеченого титану та об'ємної частки пор у ньому від вмісту порошку гітриду титану у вихідній порошковій суміші.

Згідно результатів гравіметричних досліджень встановлено, що зі збільшенням концентрації хлоридної кислоти, як і зі збільшенням поруватості титану марки BT1-0 швидкість корозії зростає. У водному розчині H_2SO_4 швидкість корозії консолідованих титану марки BT1-0 також збільшується з ростом поруватості матеріалу як і з ростом концентрації кислоти з 40 % до 80 %. Отримані залежності дозволили встановити межі поруватості титану BT1-0, отриманого спіканням порошку гітриду титану, за яких корозійні властивості заходяться на рівні металу, отриманого традиційно: до 4,2 % у 10 % та 60 % розчинах HCl та H_2SO_4 відповідно, а також за поруватості до 3,4 % у 20 % HCl. За більших значень поруватості та інших концентрацій кислот, поруватий титан BT1-0 потребує протикорозійного захисту.

В п'ятому розділі встановлено вплив на корозійну тривкість консолідованих титану додаткового технологічного оброблення. Застосували такі додаткові технологічні прийоми: пресування та повторний цикл пресування/спікання. Дослідили, що збільшення кількості технологічних операцій зменшує кількість залишкових пор. Ефективність таких операцій для підвищення корозійної тривкості залежить від початкової поруватості титану. Оскільки додаткові операції для зразків з більшою початковою поруватістю (19 %), викликають формування різновернистої структури, нерівномірне розташування пор у перерізі зразків та формування глибоких щілиноподібних ділянок (розміром до 50 мкм). Після застосування повторного циклу пресування/спікання до зразків з меншою поруватістю (7 %) пори зменшуються від 70 до 5 мкм і відбувається їх часткове або повне «заліковування», при цьому результати корозійних досліджень засвідчили зниження значень густини струму корозії у півтора рази.

Також оцінили ефективність холодного поверхневого пластичного деформування для підвищення протикорозійних характеристик внаслідок зменшення поруватості в процесі ущільнення поверхневого шару. В результаті обкочування пори в поверхневих шарах під дією прикладеного навантаження заліковувались, а глибина ущільненого шару становить близько 75 мкм. Це обумовлює зниження значень струмів корозії на порядок для зразків котрі були обкочені порівняно з необробленими.

Шостий розділ присвячено дослідженю впливу інженерії поверхні на корозійну тривкість поруватого титану BT1-0. Протикорозійний захист для поруватого титану BT1-0 забезпечували формуючи захисні поверхневі шари термодифузійним насиченням поверхні титану елементами втілення.

Встановлено, що карбооксидування та карбонітрування поруватого титану є або неефективним (20 % HCl), або забезпечує дуже низький захист (40 % H_2SO_4). Тому у роботі запропоновано формувати захисні покриття бінарними сполуками (оксидом та нітридом).

Зважаючи на це, зупинились на забезпечені протикорозійного захисту бінарними сполуками (оксидом та нітридом). Показано вплив морфології оксидного шару на поруватому титану ВТ1-0 на його корозійну тривкість. Шляхом зміни температурно-часових та газодинамічних параметрів під час оксидування впливали на структурно-фазовий стан поверхневих шарів, та забезпечили захисну щільну оксидну плівку на поверхні матеріалу (режим R1), сформували, в основному, поверхневий шар твердого розчину кисню в титані (режим R2), а також утворили покрив з оксидної плівки та газонасиченого шару (режим R3). Після оксидування за режимом R3 зафіксували «заліковування» відкритих пор оксидом. Встановили, що оксидування покращує корозійну тривкість титану ВТ1-0 у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти. Після оксидування за режимами R1 і R3 корозійна тривкість зразків не залежить від технології їх отримання, у той час, коли без поверхневого модифікування швидкість корозії поруватого титану на два порядки перевищує швидкість корозії непоруватого.

Також показано ефективність азотування поруватого титану ВТ1-0 як метод захисту від корозії у неорганічних кислотах. Було визначено кінетичні параметри азотування в інтервалі температур (800÷900) °C і тиску газоподібного азоту $1\dots10^5$ Па упродовж 5, 10 та 20 год. титан ВТ1-0, котрий був виготовлений за традиційною технологією та методом порошкової металургії. Константи параболічної швидкості азотування титану, отриманого методом порошкової металургії, залежно від рівня поруватості зразків на 1...3 порядки вищі порівняно з зразками, виготовленими з титану за традиційною технологією. Це спричиняє формування лямівки нітриду титану вздовж пор, що спричиняє локальне окрихчення титану. Для уникнення ефекту облямування розроблено схему та режими двостадійного азотування для поруватого титану. Оптимізовано параметри оброблення, причому таке азотування забезпечує заліковування нітридом пор, що виходять на поверхню, що в свою чергу сприяє зниженню швидкості корозії у досліджуваних агресивних середовищах. Запропоновані режими двостадійного азотування забезпечують для поруватого та не поруватого титану корозійну тривкість одного порядку у 20% водному розчині HCl і 40% водному розчині H_2SO_4 .

У висновках, що сформульовані в дисертациї, повністю відображені всі аспекти дисертаційної роботи, показано її вклад в науку і практику.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів, сформульованих положень та висновків.

Підтверджено, що залишкова поруватість є ключовим структурним фактором, який визначає корозійні властивості поруватого титану ВТ1-0, незалежно від технологічних параметрів його отримання.

Вперше встановлено межі поруватості титану ВТ1-0, отриманого методом пресування та спікання порошку гідириду титану, за яких корозійні властивості заходяться на рівні металу, отриманого за традиційною технологією (ТТ): до 4,2 % у 10 % та 60 % водних розчинах хлоридної та

сульфатної кислот відповідно і до 3,4 % у 20% розчині хлоридної кислоти. За більших значень поруватості та концентрацій даних кислот, необхідно забезпечити додатковий протикорозійний захист поруватому титану ВТ1-0.

Вперше вивчено кінетику азотування поруватого (3...9 %) титану ВТ1-0 за атмосферного (10^5 Па) та зниженого (1 Па) тиску азоту при температурах 800, 850 та 900 °C на базі 20 год. Визначено кінетичні константи азотування за означених температурно-часових і газодинамічних параметрів процесу. Показано, що залишкова поруватість впливає на інтенсивність азотування. Встановлено залежності фазового складу і структури, твердості і глибини модифікованого шару поруватого титану ВТ1-0 від концентраційних, температурних і часових параметрів азотування.

Регламентовано морфологію модифікованого шару для підвищення протикорозійних властивостей поруватого титану ВТ1-0 та розроблено режими оксидування та азотування для її формування. Показано, що за регламентованої морфології модифікованого шару швидкість корозії поруватого титану у розчинах кислот знижується на один-три порядки. При цьому технологія отримання титану ВТ1-0 не впливає на корозійні властивості.

Практичне значення одержаних результатів:

Розроблено способи хіміко-термічного оброблення спеченого титану ВТ1-0 з поруватістю до 9%, що забезпечують протикорозійний захист у висококонцентрованих водних розчинах хлоридної та сульфатної кислот на рівні титану, отриманого за ТТ. Це дозволяє знизити температуру спікання та тиск пресування, а, відтак, зменшити енергозатрати та підвищити ресурс обладнання під час синтезу матеріалу.

Результати дисертаційної роботи використано на Запорізькому державному підприємстві «Кремнійполімер» для підвищення корозійної тривкості втулки валу помпи, виготовленої методом твердофазового спікання промислових порошків ПТ5 і гідриду титану, що дозволило забезпечити ресурс деталі на 20-30 % вище, ніж ресурс деталі, отриманої за стандартною технологією.

На підставі проведених на ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат» дослідно-промислових випробувань з оцінки корозійної тривкості дослідних зразків титану ВТ1-0, отриманих методом порошкової металургії із застосуванням порошку гідриду титану, розроблені у дисертації науково-технічні рішення для оброблення деталей, що працюють в агресивних середовищах, рекомендовано до впровадження.

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях.

Основний зміст дисертації роботи Шляхетки Х.С. відображену у 22 друкованих працях, зокрема, в 9 статтях у наукових фахових виданнях, з них 6 статей у виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази

Scopus, одна з яких у виданнях, що входять до Q1 та є періодичним виданням іншої держави, 13 тез і матеріалів міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій.

Опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту та основних положень і висновків дисертаційної роботи.

Мова та стиль дисертації.

Дисертаційна робота написана державною мовою, грамотно. Експериментальні дані проілюстровані графіками, фотографіями, діаграмами, таблицями, що сприяє розумінню викладених результатів.

Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Зауваження до автореферату і дисертаційної роботи.

1. На мою думку не було потреби виокремлювати розділ 3 (9 сторінок тексту), бо представлені у ньому дані, за логікою подальшого викладення експериментального матеріалу, це по суті перший підрозділ 4-го розділу. Тому і його зміст, і висновки, стосуються відомих речей. Наприклад, «...поруватість зменшується зі збільшенням температури спікання, збільшенням тиску пресування і зменшенням розмірів порошкових фракцій» (стор. 73).
2. В четвертому розділі пояснень потребують наступні твердження авторки – а) «Для оцінки мікроструктурних параметрів титану....» (стор.74) - хоча далі при обговоренні результатів дослідження про параметри мікроструктури не йдеться. б) « Швидшому корозійному розчиненню піддаються менш структурно оформлені елементи» (стор.75). в) «Аналіз поверхні зразків після...свідчить, що зразки із меншою поруватістю мають менші пошкодження поверхні» (стор. 80).
3. За текстом четвертого розділу авторка також вдається до відомих коментарів та висновків – стор. 76 – «Аналіз....зробити висновок, що вагомий негативний вплив на корозійну....несуть пори, що виходять на поверхню. Це ж саме стосується першого висновку за цим розділом на стор. 100. Адже це беззаперечний, але відомий з літератури факт.
4. Розділ 5, що складається з 5 сторінок також за логікою повинен бути підрозділом шостого розділу, тому і висновок по ньому не несе нової інформації – «Встановлено, що операції холодного пресування та вакуумного спікання.....сприяють зниженню його поруватості».

5. В шостому розділі (стор.108) авторка стверджує, але не наводить пояснень, чому параметри гратки діоксиду титану для спеченого стану вищі, ніж для компактного. В той самий час параметри фаз нітридної плівки на спеченому титані нижчі, ніж на компактному.

Висновок про відповідність дисертації вимогам ДАК.

Дисертація Шляхетки Христини Сергіївни «Модифікування поверхневих шарів поруватого титану BT1-0 для підвищення протикорозійних властивостей» є завершеною роботою, в якій представлено важливі результати, спрямовані на вирішення актуального науково-практичного завдання – зменшення впливу поруватості на корозійну тривкість спеченого титану BT1-0.

Зазначені вище зауваження не знижують загальної позитивної оцінки та значення дисертаційної роботи і рівня достовірності основних її результатів. Дисертаційна робота Шляхетки Христини Сергіївни відповідає вимогам Положення «Про порядок присудження наукових ступенів» ДАК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри матеріалознавства та
інженерії матеріалів Національного
університету «Львівська політехніка»
МОН України

З.А. Дурягіна

Підпис проф. Дурягіної З.А. засвідчує

Вчений секретар Національного
університету «Львівська політехніка»



Р.Б. Брилинський