

НИИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
ДОУ	Вх. № 763/17-26/12 в ДЕЛО
	«03» 03 2023 г.
	Осн. 10 л.
	Прил. л.

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Григоровича Константина Всеволодовича  
на диссертационную работу

Герашенкова Дмитрия Анатольевича «Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза интерметаллического слоя из монометаллических порошков в процессе лазерно-термического воздействия для изделий машиностроения», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Важными факторами, которые вызывают выход из строя элементов конструкций, являются высокие нагрузки, коррозия и износ. Эти повреждения возникают на поверхности изделий, поэтому для снижения вероятности их появления широко применяют защитные покрытия. Для нанесения покрытий разработано и используется множество методов. Наиболее эффективными являются термические методы – плазменное, газотермическое напыление и аргонно- дуговая или лазерная наплавка. Эффективность работы покрытий определяется их составом и микроструктурой, которые зависят от технологии нанесения. Качество защитного покрытия определяется, прежде всего, адгезионной прочностью и стойкостью к образованию сквозных пор и трещин. Покрытие должно быть стойким к внешним воздействиям и сохранять свои защитные свойства в условиях эксплуатации. Основой материалов, используемых для нанесения защитных покрытий, как правило, являются металлы, в которые для повышения твердости дополнительно вводят частицы соединений оксидов, карбидов и нитридов. Недостатками термических методов является необходимость использования предварительно подготовленных расходуемых материалов заданного состава, что обуславливает высокую стоимость покрытия, особенно при нанесении покрытий интерметаллидов и изменение химического состава покрытия при взаимодействии с материалом подложки под воздействием высоких температур.

**Актуальность темы.** Диссертация Герашенкова Д.А. посвящена актуальной теме: - развитию новых технологий нанесения защитных покрытий, применительно к трем важным прикладным направлениям разработки покрытий: -для защиты сталей от воздействия коррозии в жидком свинцовом теплоносителе, - защиты стали от коррозии в морской среде, - повышению износостойкости поверхности бандажной полки лопатки паровой турбины из титанового сплава что имеет важное теоретическое и практическое значение.

При разработке технологии создания защитного покрытия диссертантом были использованы методы теплофизического и термодинамического

моделирования, двухэтапный подход, который заключается в нанесении, методом холодного газодинамического напыления прекурсорного слоя с его последующей термической или поверхностной лазерной обработкой. Выбор способа нанесения прекурсорного покрытия обусловлен отсутствием воздействия высоких температур, что позволяет создавать покрытия заданного состава, при минимальных затратах. Защитный слой синтезируется из материала прекурсорного покрытия, взаимодействующего в процессе термического воздействия с материалом подложки, что обеспечивает высокую адгезионную прочность. Использованное в работе технологическое оборудование является отечественной разработкой.

### **Структура и содержание работы**

Текст диссертационной работы Геращенко Д.А. изложен на 359 страницах, состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 290 источников и 4 приложений (акты внедрения).

**Во введение** представлена общая характеристика работы, ее актуальность, цель и задачи работы, защищаемые положения, определена научная новизна работы.

**Первая глава** содержит аналитический обзор состояния проблемы, анализ систем интерметаллидов и перспективы их применения в защитных покрытиях, обзор технологий нанесения покрытий, анализ преимуществ и недостатков существующих методов. Диссертантом обоснована основная идея работы, которая заключается в применении двухэтапного метода формирования защитных покрытий. На первом этапе нанесения, методом холодного газодинамического напыления прекурсорного слоя с его последующей термической или поверхностной лазерной обработкой. Обосновано применение на втором этапе двух типов лазерного воздействия – оптоволоконного лазера с локальным воздействием для применения на небольших поверхностях и тонких конструкциях и диодного лазера с распределенным воздействием для обработки поверхности с большой площадью.

**Вторая глава** содержит информацию об используемых в работе материалах, способов их входного контроля, технологическом и аналитическом оборудовании и методах исследования и контроля. Представлены результаты численного моделирования процессов нагрева поверхности образцов под воздействием лазерного излучения. Расчеты были проведены методом конечных элементов с использованием коммерческого программного обеспечения Comsol Multiphysics 5. Результаты расчетов воздействия лазерного излучения на систему покрытие – подложка для пар: алюминий – сталь 3 и никель – сплав ВТ6 позволили оценить распределение тепла в системе в процессе лазерной обработки и выбрать необходимые параметры режимов

обработки. Во второй главе представлены также термодинамические расчеты, выполненные с помощью программного комплекса HSC Chemistry 10, позволяющие оценить и проанализировать возможность образования различных фаз при термической обработке материалов системы покрытие - матрица. В работе показано, что изменяя состав и параметры прекурсорного покрытия и режимы лазерной обработки возможно гибко управлять толщиной и составом получаемых защитных покрытий.

**В третьей главе** представлено обоснование выбираемых режимов формирования прекурсорных покрытий заданной толщины систем: Al, Ni-Ti, Ni-Al, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом холодного газодинамического напыления. Рассмотрены различные схемы подачи порошков, установлены зависимости толщины покрытия от скорости сканирования и шага между треками и определены условия создания равномерного прекурсорного покрытия требуемой толщины.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований синтезированных интерметаллидных защитных слоев на конструкционных сталях и титановых сплавах полученных из твердой или из жидкой фаз в двухстадийном процессе: при нанесении, методом холодного газодинамического напыления поверхностного прекурсорного слоя с его последующей термической или поверхностной лазерной обработкой. Представлены результаты синтеза интерметаллидного слоя из твердой фазы – в результате термической обработки. Установлены температурные интервалы образования интерметаллидов системы Ni-Ti и Ni-Al, показано изменение соотношения фаз при нагреве со структурой близкой к равновесной.

Разработан способ создания защитного интерметаллидного слоя Al-Fe на поверхности стали для защиты от воздействия коррозии в жидком свинце. Защитное покрытие синтезировали из предварительно нанесенного на поверхности стали прекурсорного слоя Al-Fe непосредственно в процессе испытаний в среде жидкого свинца при температуре 450°C в течение 3000 часов. Было показано, что в образовавшемся в процессе диффузии интерметаллидном покрытии, трещины отсутствуют и вероятность их образования крайне мала.

Применение лазерной обработки для синтеза интерметаллидного защитного слоя позволяет управлять составом и толщиной слоя, при использовании как оптоволоконного, так и диодного лазеров. Были проанализированы возможные режимы воздействия лазера – с образованием ванны расплава, в которую частично входит материал подложки и прекурсорного покрытия в различных соотношениях. Результаты анализа покрытий позволили определить режимы получения бездефектного слоя.

Результаты рентгеноструктурного анализа слоя Al-Fe показали, что при содержании алюминия в слое до 8% структура соответствует ОЦК решетке железа, при дальнейшем увеличении содержания алюминия до 25% приводит к переходу к структуре интерметаллида железо - алюминий с повышенной микротвердостью. Повышение содержания алюминия приводит к образованию и последующему увеличению трещин в интерметаллидном слое.

В работе для синтеза интерметаллидного покрытия никель – титан на поверхность титанового сплава наносили прекурсорное покрытие из порошка металлического никеля с последующей обработкой поверхности диодным или оптоволоконным лазером. В результате обработки синтезировали интерметаллидную фазу, твердость которой достигала 600HV и при испытаниях на трение не наблюдается эффект схватывания. Показано, что повышение износостойкости поверхности титанового сплава обеспечивается синтезом интерметаллидного слоя системы Ti-Ni.

В работе приведены результаты исследований по синтезу, для защиты поверхности стали от морской коррозии слоя с высокой адгезией на основе системы Ni-Fe. Приведены режимы формирования такого слоя, а также результаты металлографических исследований. Показана возможность введения в состав базового слоя металлических порошков хрома, кобальта, молибдена для повышения коррозионной стойкости.

Установлены технологические режимы, обеспечивающие синтез интерметаллидного защитного слоя с равномерным составом с высокой адгезионной прочностью, толщиной от 40 мкм до 1000 мкм. на стали и титане при воздействии диодного лазера и использовании точечных источников.

**В пятой главе** описаны результаты исследований по повышению твердости и износостойкости поверхности бандажной полки лопаток паровой турбины из титанового сплава. Для этого на поверхности синтезировали композиционный слой с интерметаллидной матрицей. Результатами термодинамического моделирования было обосновано применение в составе прекурсорного покрытия керамических порошков для образовывания новых соединений и дисперсионного упрочнения матрицы в процессе лазерной обработки. Были проведены исследования влияния на структуру и свойства покрытий добавок порошков TiN, WC, SiC и B<sub>4</sub>C при холодном газодинамическом нанесении прекурсорного слоя.

Было показано, что управление химическим составом защитного поверхностного слоя на стали достигали за счет введения дополнительных легирующих компонентов в состав базового слоя Fe-Ni. Были экспериментально установлены режимы синтеза на поверхности низколегированной стали слоя с составом высокоэнтропийного сплава Fe-Ni-Cr-

Co-Al. Данный пример демонстрирует возможность введения в синтезируемый слой до 80% новых компонентов, что позволяет в широких диапазонах управлять свойствами поверхности.

Сравнительные результаты испытаний синтезированных слоев на поверхности стали и титана показали, что: синтез защитного слоя, легированного алюминием, на поверхности стали 3 обеспечивает повышение стойкости к сухому трению в два раза; применение защитного слоя, легированного никелем, на поверхности титанового сплава ВТ6 обеспечивает повышение стойкости к гидроабразивному износу более чем в два раза; формирование защитного слоя базового состава Fe-Ni на поверхности стали 3 обеспечивает повышение стойкости к общей коррозии в морской воде в 1,6 раза по сравнению с исходной сталью. Было показано, что интерметаллидный слой, синтезированный на поверхности титана, повышает трибологические характеристики, снижает и стабилизирует коэффициент трения, снижает интенсивность износа в 20 раз, а дополнительное введение частиц карбида вольфрама повышает износостойкость в 80 раз.

**Шестая глава** демонстрирует дальнейшее развитие технологий получения объемных композиционных материалов методом холодного газодинамического напыления. В качестве матрицы использовали интерметаллиды на основе алюминидов титана и никеля, армирующего компонента порошки карбида и бориды титана.

Было показано, что метод холодного газодинамического напыления позволяет создавать объемные изделия из порошковых материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами (плотностью, температурой плавления, формой и т.д.). Последующая термическая обработка обеспечивает синтез интерметаллидной матрицы, армированной керамикой не менее чем на 50%. Термическая обработка обеспечивает равномерность химического состава, образование интерметаллидных соединений и повышение микротвердости материала.

**В седьмой главе** описаны технические решения, позволяющие синтезировать на поверхности металла интерметаллидного и композиционного слоев как при термической обработке, так и при поверхностной лазерной обработке.

**Основные выводы** органично завершают диссертационную работу, выводы обоснованы и полностью отвечают задачам и результатам исследования.

Диссертация представляет собой законченную работу, логично изложена с использованием современной научной терминологии. Результаты диссертационной работы отражены в 22 научных работах, из них – 14 статей в

журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 8 публикаций издано на английском языке и индексируются в БД SCOPUS, получено 2 патента РФ.

Текст автореферата полностью соответствует тексту диссертации. Основное содержание диссертации, выводы и положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в автореферате. Результаты диссертационной работы имеют важное значение для отечественного материаловедения, а именно для направления создания защитных покрытий, и имеют огромный потенциал к дальнейшему развитию.

**Научная новизна и практическая значимость исследований.** В диссертации Геращенко Д.А. представлены результаты, обладающие определенной научной новизной, имеющие высокую достоверность и практическую значимость. Наиболее важными результатами, определяющими ее научную новизну, являются:

1. Установлены основные принципы и закономерности создания интерметаллидных покрытий из металлических порошков непосредственно в ванне расплава, образованной лазером, на поверхности металлической подложки, что позволяет создать защитное покрытие с высокой адгезионной прочностью.

2. Установлены режимы нанесения равномерного прекурсорного покрытия, методом холодного газодинамического напыления. По результатам исследований профилей единичных треков впервые установлены зависимости между расходом порошка, скоростью сканирования и шагом между треками.

3. Установлено, что синтез на поверхности стали интерметаллидного слоя Al-Fe из прекурсорного покрытия алюминия, обеспечивающего защиту от коррозии в потоке жидкого свинцового теплоносителя, возможен непосредственно в потоке свинца при температуре 450°C в течение 3000 часов.

4. Разработаны принципы управления составом и толщиной интерметаллидного слоя системы Al-Fe, Ni-Ti и базового слоя Fe-Ni, при варьировании толщиной и составом прекурсорного покрытия из металлических порошков и параметрами лазерной обработки, что обеспечивает возможность в широких пределах управлять свойствами защитных покрытий.

5. Установлено, что при введении в интерметаллидный слой системы Ni-Ti армирующих компонентов WC, SiC, B<sub>4</sub>C возможно значительно повысить микротвердость покрытия, что связано с протеканием химических реакций с полным или частичным разложением исходных карбидов и образованием дисперсных карбида и борида титана оказывающих дисперсионное упрочнение интерметаллида. Это позволяет повысить износостойкость поверхности титановых сплавов в 80 раз и исключить процесс самосваривания.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы подтверждается

актуальностью направления по созданию интерметаллидных покрытий, которое входит в список задач выполняемых работ по грантам РФФИ и РНФ. Представлен подход включающий моделирование процесса лазерного нагрева и термодинамические расчеты образования новых фаз при лазерной обработке, который позволяет значительно сократить количество физических экспериментов при необходимости создания покрытий различных составов.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется тем, что разработанные режимы получения износостойких и коррозионно-стойких покрытий внедрены на предприятиях ООО «МеталлРесурс», ОАО «СУ №2», ООО «НевИЗ», АО «Силовые машины», что подтверждено соответствующими документами. На базе собственного опытного производства ЦНИИ КМ «Прометей» организован участок по созданию износостойких покрытий системы Ni-Ti-WC с применением финишной лазерной обработки.

**Степень обоснованности положений, выводов и рекомендаций** сформулированных в диссертации определяется комплексным подходом к решению поставленных задач, большим объемом выполненных экспериментов, использованием современного оборудования и методов исследования, корреляцией полученных результатов с данными термодинамического моделирования, созданием комплексной технологии получения функциональных интерметаллидных покрытий с высокой адгезионной прочностью, сравнением результатов и выводов с результатами исследований других авторов.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. По-видимому, исходные данные, выбранные диссертантом для проведения термодинамических расчетов фазового состава смесей при нагревании, не всегда соответствовали исходному составу компонентов например Рис. 2.40, Рис. 2.41 диссертации и т.д. Это привело к тому, что устойчивые до высоких температур соединения карбида кремния ( $t$  плавления –  $2730^{\circ}\text{C}$  и  $t$  сублимации  $-4892^{\circ}\text{C}$ , который не разрушается при нагревании до  $1700^{\circ}\text{C}$  на воздухе) и карбида вольфрама ( $t$  плавления –  $2780^{\circ}\text{C}$  и  $t$  кипения -  $6000^{\circ}\text{C}$ , который разлагается при нагревании до  $2755^{\circ}\text{C}$ ). Эти высокотемпературные фазы отсутствуют на диаграммах уже при температурах ниже  $300^{\circ}\text{C}$ , что вызывает определенные сомнения.

2. При рассмотрении в главе 3 зависимостей параметров скорости и температуры частиц от режимов холодного газодинамического напыления никак не обозначены собственно сами параметры режимов работы установки Димет 403 (режимы 1-5) Рис. 3.5 стр. 148 диссертации. Читателю остается

только догадываться чем они отличаются. Делается вывод о том, что для прекурсорных покрытий на основе алюминия оптимальными будут скорость газового потока более 500 м/с и температура более 300°C. При этом, автор работы не учитывает возможное увеличение температуры поверхности покрытия при ударном воздействии частиц.

3. Автор не всегда корректно использует термины и определения. Например: пластичный металлический порошок (стр. 156 диссертации), монометаллические порошки (стр. 156 диссертации, 40 автореферата), монопорошки металлов, смесь монопорошков и т.д. (стр. 31 автореферата, стр. 167 диссертации), применение высокотемпературного рентгена (стр. 21 автореферата), самоадаптирующиеся покрытия (стр. 22, 28 автореферата), образование химических связей между интерметаллидным слоем и основой (стр. 23 автореферата), кинжальное проплавление (стр. 27, 31 автореферата), стойкость к жидкометаллической свинцовой коррозии (стр. 28, 41 автореферата), выполаживание (стр. 42 автореферата). Использует неудачные фразы, например: Повышенное содержание легких элементов связано с их перераспределением в ванне расплава и в силу того, что наиболее активными являются взаимодействие алюминия и никеля с железом остальные компоненты из-за более легкого веса поднимаются на поверхность ванны расплава и кристаллизуются (Выводы к главе 4 диссертации, стр. 255). Оксидная... пленка характеризуется высокой адсорбционной способностью к газам (стр. 280 диссертации,) и т.д.

4. В автореферате и в тексте диссертации не всегда указано, каким методом были получены приведенные на рисунках результаты (стр. 29 автореферата, Рис. 24 Структура и состав интерметаллидного слоя системы Ti-Ni, Ni-Al.) На данном рисунке представлен не элементный состав, а результаты элементного картирования на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе растрового электронного микроскопа Tescan. Представлены не структура, а микроструктура поверхностного слоя.

5. Сделанный автором вывод о том, что анализ элементного состава покрытий железо - алюминий на конструкционной стали показал, что с увеличением скорости сканирования содержание алюминия в интерметаллидном слое изменяется экспоненциально (Рис. 4.86 стр. 286 диссертации) не подкреплен статистической обработкой результатов определения и описанием методики анализа. Вообще, одним из недостатков диссертационной работы является отсутствие описания методик измерений, методик пробоотбора, метрологических характеристик результатов анализа, интервала неопределенности, стандартных отклонений и т.д., что затрудняет оценку надежности и достоверность полученных закономерностей.



6. В диссертационной работе приведено большое количество оригинальных, полученных автором экспериментальных результатов, относящихся к различным покрытиям на различных материалах, полученных по различным режимам обработки. Однако, в отдельных случаях, автор опускает подробный анализ свойств полученных покрытий и закономерностей формирования микроструктуры ограничиваясь лишь констатацией факта получения заданного состава и фотографиями микроструктуры (например, раздел 5.2.1 диссертации стр. 276 -282).

7. Заключение диссертанта о том, что « с увеличением содержания алюминия в интерметаллидном слое наблюдаются трещины, что объясняется высокой хрупкостью при комнатной температуре..» (Стр 246 диссертации, стр 28 автореферата) не совсем корректно. Из литературных данных хорошо известно, что нанесение методом наплавки на низкоуглеродистую сталь покрытия на основе алюминия обеспечивает защиту металла от атмосферной коррозии. При этом максимальная износостойкость и жаростойкость достигаются в интервале концентрации алюминия от 15 до 20%. Увеличение содержания алюминия выше 20% приводит к появлению значительного количества трещин и микротрещин из-за образования хрупких интерметаллидных фаз с различными коэффициентами термического расширения.

Указанные замечания не снижают ценность диссертационной работы и положительного впечатления от представленной диссертации.

Диссертационная работа Геращенко Дмитрия Анатольевича является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержит определенные элементы научной новизны, обладает практической значимостью и по совокупности полученных результатов является научным заданием в области синтеза интерметаллидных покрытий, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 20.03.2021 №426), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Геращенко Дмитрий Анатольевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Главный научный сотрудник, заведующий  
лабораторией Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки институт  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

РАН, доктор технических наук, профессор,  
академик РАН



Григорович Константин Всеволодович

« 27 » февраля 2023 г.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН,  
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49  
+7 (499) 135-4381  
E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Подпись Григоровича К.В. заверяю:  
Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



О.Н. Фомина



Одобрено 03.03.23  
