

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Савушкиной Светланы Вячеславовны «Механизмы формирования и свойства коррозионностойких и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, получаемых в плазменных процессах синтеза в вакууме и электролитах», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Актуальность темы определяется необходимостью создания защитных покрытий на ключевых элементах технологических конструкций, работающих в условиях влияния агрессивных сред (ядерные реакторы, космическое пространство, Арктика и т.д.). Циркониево-ниобиевые сплавы – важнейшие конструкционные материалы атомной промышленности, из которых изготавливают оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в активной зоне ядерных реакторов. Достаточно давно ведутся исследования по созданию покрытий, способных защищать циркониевые сплавы от коррозии, снизить поглощение кислорода и водорода в агрессивных средах в том числе при повышении температуры в случае аварийной ситуации. Известны исследования по нанесению таких покрытий методами газотермического напыления, физического и химического осаждения из газовой фазы и др. Однако, при нанесении покрытий на циркониевый сплав должны соблюдаться определенные критерии (в частности, температура сплава должна быть ниже 863 °С, чтобы избежать фазового превращения из  $\alpha$ -Zr в  $\beta$ -Zr). Данному критерию соответствуют электролитно-плазменные процессы, которые привлекают внимание исследователей многих стран для создания защитных покрытий на циркониевых сплавах.

Остается актуальной разработка теплозащитных покрытий для изделий ракетно-космического и авиационного назначения, современное развитие которого проявляется в переходе от использования стандартного стабилизированного оксида циркония к многокомпонентным покрытиям. Расширение области применения плазменного электролитического оксидирования на спеченные сплавы также обуславливает необходимость исследований и актуальность представленной диссертационной работы Савушкиной С.В.

Разработка коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий входит в число важнейших научно-технических российских и мировых приоритетов. В частности, часть выводов и рекомендаций диссертационной работы использованы при реализации Государственного контракта № 251-0317/16/270 от 30.11.2016 «Прикладные исследования и инновационное проектирование нанотехнологий, наноматериалов и наносистем для изделий ракетно-космической техники».

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов по работе, библиографического списка из 315 наименований и 3-х приложений. Объем диссертации составляет 245 страниц, включая 120 рисунков и 35 таблиц. На основе анализа современного состояния исследований процессов нанесения теплозащитных и коррозионностойких оксидных покрытий выделены перспективные методы улучшения функциональных характеристик покрытий. Представлено описание экспериментального оборудования и методов исследования, включающие оригинальные технологические решения для нанесения покрытий и режимы нанесения. Проведены комплексные исследования структуры оксидных слоев при различных параметрах режимов ПЭО циркония и циркониевого сплава Э110. Выявлены структурные особенности формируемых плазменно-электролитической обработкой с добавками мелкодисперсных частиц покрытий на циркониево-ниобиевом сплаве. Представлены результаты исследований особенности ПЭО-процесса на образцах спеченного алюминия и алюминиевых композитов, легированных медью и цирконием. Приведены результаты исследований элементного, химического и структурного анализа полученных систем. Использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновский микроанализ (РМА) и рентгено-фазовый анализ (РФА), спектроскопия ядерного обратного рассеяния (ЯОР), скретч-тестирование, поляризационные зависимости плотности тока (ПЗПТ) от потенциала композитов на разных этапах получения покрытий. Правильно подобранный комплекс методов позволил сделать правильные, новые и важные для всей диссертационной работы выводы. Проведена разработка технологических процессов получения наноструктурных и нанокомпозитных покрытий из оксидов циркония и гафния плазменным напылением. Представлены результаты нанесения покрытий и испытаний многослойных теплозащитных покрытий, термобарьерный слой которых включает стабилизированные оксиды циркония и гафния.

В работе использован комплекс современных, взаимодополняющих методов исследования закономерностей и механизмов формирования получаемых структур. Диссертация содержит большой иллюстративный материал в виде изображений структур в увеличенном масштабе, графиков, таблиц.

Научная новизна. Автором достаточно четко сформулированы новые научные результаты. К наиболее существенным можно отнести следующие.

Показана возможность получения в оксидных слоях на циркониевом сплаве Э110 высокотемпературных модификаций оксида циркония при электролитно-плазменной обработке. Это улучшает функциональные свойства покрытия. Разработанные модели формирования покрытий отражают закономерности процессов внедрения частиц оксида

иттрия из электролита в оксидные слои и влияние размера частиц на их структуру. Выявлена связь микровключений  $\beta$ -Nb в циркониево-ниобиевом сплаве с скоростью образования оксидного слоя при электролитно-плазменной обработке и с особенностями структуры барьерного слоя.

С использованием ядерно-физических методов найдены металло-оксидные внутренние слои в электролитно-плазменных покрытиях на спеченных алюминиевых сплавах, определены условия их формирования. Выявлена связь легирующих добавок Си и Zr в спеченном алюминиевом сплаве с особенностями роста анодного напряжения при плазменно-электролитической обработке, и со структурой покрытий. Найдено технологическое решение использования течения Прандтля-Майера для получения наноструктурных покрытий плазменным напылением. Предложен способ нанесения плазменных нанокомпозитных и градиентных теплозащитных покрытий, содержащих смешанные слои, обладающих свойствами среднеэнтропийных оксидов.

Практическая значимость работы. Полученные научные и технологические результаты могут служить для совершенствования плазменных технологий нанесения покрытий в вакууме и электролите для получения защитных поверхностных слоев с улучшенными функциональными характеристиками. В частности, определены режимы формирования градиентных теплозащитных покрытий для изделий ракетно-космической техники и предложен режим нанесения плазменного покрытия на тонкостенные элементы камер сгорания, разработан способ термоциклических испытаний покрытий с использованием плазмотрона, определены режимы плазменного электролитического оксидирования циркониевых сплавов и алюминиевых композиционных материалов. Результаты диссертационной работы могут служить хорошей базовой основой при разработке промышленных технологий получения теплозащитных и коррозионностойких покрытий для изделий атомной энергетики, авиационной и космической техники. Новизна технических решений, разработанных при участии автора, подтверждена патентами Российской Федерации, востребованность в реальном секторе экономики – актами внедрения на предприятиях космической отрасли.

Достоверность полученных результатов подтверждает комплексный подход к определению закономерностей структуры, заключающийся в использовании широкого ряда взаимодополняющих и независимых методов анализа, таких как ядерное обратное рассеяние протонов, рентгеновский спектральный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновский фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрических анализ, термоциклические испытания и других методов. Полученные в диссертационной работе

данные согласуются с результатами из литературных источников, полученными при сопоставимых условиях. Анализ экспериментальных данных проведен на высоком уровне с привлечением проверенных теоретических моделей и механизмов процессов, что подтверждает достоверность полученных результатов.

#### Замечания по диссертационной работе

1. В разделе 1 указано, что для получения теплозащитных покрытий используют оксид гафния, стабилизированный 5-25% оксида иттрия. В тексте не удалось найти объяснения, почему для нанесения покрытий выбрана концентрация стабилизатора оксида иттрия в порошке оксида гафния в количестве 9%?
2. В разделе 2 в описании материалов не приведен полный состав сплава Э110, а указано только содержание в нем Nb.
3. На рис. 4.8, 5.13 7.9 и 7.10 приведены результаты скретч-тестирования, по которым определяли критическую нагрузку разрушения покрытия. Вообще-то, критическая нагрузка в этом методе определяется как нагрузка при которой начинается отшелушивание. При этом начало отшелушивания определяется как визуально (по анализу царапины от кантеливера), так и по акустический сигнал (который должен выявлять шум, сопровождающий начало отшелушивания – острые всплески на диаграмме «акустический сигнал – нагрузка»). На указанных рисунках акустический сигнал не подтверждает начало отшелушивания. Почему?
4. Подписи к рис. 6.9–6.12 не совсем корректны: не указано какие именно зависимости приводятся.
5. Не всегда выдерживается строгость в использовании терминологии, что затрудняет прочтение текста, например, в названии одного и того же материала. Так, в подписях к рисункам 5.1, 5.6 это «алюминиевые композиты», а в тексте раздела 3 – это «спеченные алюминиевые материалы», «спеченный алюминий», «спеченный порошковый композит». Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

#### Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне, отличается достаточно глубокой проработкой теоретического и экспериментального материала, является завершенной, хорошо оформленной и законченной научно-квалификационной работой, в которой представлены необходимые иллюстрации и таблицы, комментирующие полученные автором результаты исследований. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и технологические решения по режимам получения покрытий при плазменных воздействиях

в вакууме и электролитах для защиты от коррозии и перегрева ответственных элементов конструкций атомной энергетики, авиационной и космической техники.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на 57 научно-технических российских и международных конференциях, опубликованы в 97 печатных работах, в том числе в 33 публикациях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в WoS и Scopus, 7 патентах на изобретение. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах, университетах и организациях атомной и авиакосмической отрасли.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а соискатель, Савушкина Светлана Вячеславовна, является сложившимся научным исследователем и заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент

доктор физ.-мат наук по специальности  
01.04.04 – физическая электроника,  
профессор Отделения экспериментальной физики  
(на правах кафедры) Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Национальный  
исследовательский Томский политехнический университет».

«10» ноября 2022 г.

634050, г. Томск, пр. Ленина, д.30  
Тел: +7 (3822) 606200  
E-mail: [nikitenkov@tpu.ru](mailto:nikitenkov@tpu.ru)

 Никитенков Николай Николаевич

Подпись Никитенкова Н. Н. заверяю.

Ученый секретарь  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ

 Кулинич Екатерина Александровна

