

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ЧжэнаЦюаня
«Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства диффузионных покрытий на горячештампových сталях, полученных комплексным насыщением бором, хромом и церием»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

Актуальность

Актуальность темы представленной квалификационной работы определяется постоянной, насущной необходимостью повышения ресурса работы «горячих» штампов на основных металлообрабатывающих производствах, при условии сохранения приемлемых качественных и экономических параметров, производимой на них продукции. В настоящее время значительное количество научных публикаций в этой области посвящено как раз совершенствованию существующих и разработке новых методов, способов и технологий их упрочняющей обработки.

Химико-термическая обработка (ХТО) и, в частности, борирование, хромирование, как и другие варианты диффузионного насыщения стальной поверхности различными элементами, привлекают все больше исследователей и практиков своими относительно малыми затратами, простотой аппаратного оформления и достаточно высоким получаемым эффектом, однако фундаментальных (физических, физико-химических, структурных) исследований процессов ХТО в настоящее время не так много.

В этой связи представленная работа имеет, в первую очередь, фундаментальное значение, так как в ней автором получены новые научные данные о параметрах процессов многокомпонентной диффузии бора и хрома (стимулированной РЗМ - церием) в стальную поверхность, материаловедческие закономерности свойств образующихся покрытий, а также данные по их физическим свойствам: износостойкости, толщине, фазовом составе, кинетике образования и высокотемпературного окисления (изнашивания) таких покрытий.

Безусловно положительным элементом диссертации является внедрение результатов работы в реальном секторе металлообрабатывающего производства.

Диссертация выполнена соискателем в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова. Обозначенные в работе проблемы были решены ее автором в рамках методологии и научных подходов физики конденсированного состояния, в частности, на основе исследования физики диффузионных процессов, исследования свойств упрочняющих фаз получаемых им износостойких покрытий при совместной насыщении бором, хромом и церием стальной поверхности, а также исследования основных физических свойств таких покрытий.

Цель работы-установление закономерностей влияния технологических параметров оригинального ХТО-процесса - совмещенного диффузионного насыщения бором и хромом (в присутствии церия) поверхности горячештампových сталей, на структурно-фазовое состояние и стойкость получаемых диффузионных покрытий к высокотемпературному окислению и износу.

Научная новизна

Научная новизна диссертации заключается, прежде всего, в расширении представлений о природе и основных характеристиках одновременной, многокомпонентной диффузии некоторых элементов в железе при ХТО, а также получению новых мно-

гокомпонентных боридно-хромистых покрытий с заданными свойствами, на исследованных автором сталях одной группы.

Комплекс высоких физических и эксплуатационных свойств новых покрытий (толщина, твердость, стойкостью к окислению, износостойкость, коррозионная стойкость пр.) был оптимизирован автором для условий воздействия тех факторов, которые обычно сопровождают работу «горячего» штампового инструмента.

Указанная совокупность научных положений систематизирована и приведена автором в тексте работы и также отражены им в автореферате.

Согласно диссертации, новизна полученных результатов заключается в следующем (формулировки близки к тексту автора):

1. Установлено, что церий снижает энергию активации поверхностной диффузии бора и хрома в стали, что приводит к увеличению толщины диффузионного слоя на 85%.

2. Показано, что оптимальные добавки церия (4 масс. %) в насыщающую смесь для борхромирования стимулируют замещение атомов Fe в соединениях FeB и Fe₂B хромом, с образованием более износостойких фаз CrB и Cr₂B, за счет чего повышаются твердость, коррозионная и термоокислительная стойкость ХТО-покрытий.

3. Определено, что в процессе стандартизированной схемы испытаний на сухое трение-износ, слой полученного упрочняющего покрытия, благодаря более высоким показателям твердости и пластичности, имеет более низкую вероятность хрупкого разрушения. Так, сравнительно с борированием, износ покрытия снижается на 66%, а в сравнении с двухкомпонентным борхромированием - на 35%.

4. Впервые установлено, что комплексное, одновременное насыщение исследованных горячештапových сталей бором, хромом и церием, с последующим программированным двухступенчатым охлаждением (скорость - 0,1 °C/с, промежуточная выдержка при 500 °C в течение 2 ч) позволяют сформировать диффузионное покрытие, обладающее в 2 - 4 большей термостойкостью.

5. Доказано, что скорость охлаждения образцов после насыщения оказывает значительное влияние на микроструктуру и свойства диффузионного покрытия на горячештапových сталях. Так медленное охлаждение - способствует получению слоя с хорошей износостойкостью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью. А медленное охлаждение с печью способствует получению наилучшей стойкости слоя к кислотнo-щелoчному воздействию в условиях последующего износа.

6. Показано, что при коррозии в растворах серной кислоты хром образует соединения, способствующие уплотнению корродировавшего слоя. Это приводит к образованию более плотной пассивирующей пленки на поверхности бор-хром-цериевого диффузионного покрытия, что снижает скорость коррозии в серной кислоте на 86%.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов

Достоверность результатов достигается корректностью постановки задач исследования, использованной методологией и методами физических исследований, использованием современной аппаратной базы, повторяемостью (воспроизводимостью) обнаруженных закономерностей на значительном объеме экспериментальных данных, а также их согласованностью (непротиворечивостью) с данными, опубликованными другими исследователями, статистической обработкой экспериментальных результатов, высокой адекватностью предлагаемых (используемых) моделей.

Обоснованность выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена их базированием не известных фундаментальных физических зависимостях и законах, использованием для их построения воспроизводимых данных, полученных современными методами исследования (оптическую, электронную и атомно-силовую микроскопию, РФА и пр.), а также комплексным подходом к решению поставленных задач.

Значимость результатов для науки и практики

Для науки, очевидно, значимыми являются:

1.) Обнаруженный, исследованный, качественно и количественно описанный автором комплекс закономерностей формирования структуры, фазового состава диффузионных боридно-хромистых покрытий, полученных комплексным насыщением поверхности исследованных горячештапковых сталей: H13, H12, L6 (по AISI), бором и хромом (в присутствии церия), под воздействием таких факторов как время, температура и состав насыщающей среды;

2.) Экспериментально установленный факт уменьшения энергии активации и увеличения коэффициентов диффузии бора и хрома в стали, при введении в насыщающий состав 4 масс. % оксида церия (IV), при неизменяющемся фазовом составе покрытий;

3.) Комплекс экспериментально определенных и достоверных физических и физико-химических свойств диффузионных (упрочняющих) боридно-хромистых покрытий, полученных на исследованных горячештапковых сталях (H13, H12, L6), при оптимизированных режимах их получения: -толщина, -микротвердость, -шероховатость, -адгезия к основе, -износостойкость, -жаростойкость, -коррозионная стойкость.

Для практики значимыми считаю следующие результаты:

1.) Оптимизированный состав оригинальной насыщающей смеси, масс. %: 70 - карбид бора; 2 - оксид хрома; 4 - оксид церия; 5 - тетрафторборат калия; 10 - графит; бентонит - остальное, а также режимы ХТО (температура - 950 °С, время - 4 ч), которые позволят получать на горячештапковом инструменте из стали H13 покрытия с заданными физическими свойствами (толщина - до 75 мкм, микротвердость - до 1750 HV);

2.) Техническое решение по упрочнению горячештапковых сталей H13, H12, L6, путем одновременного диффузионного насыщения их поверхности бором и хромом (в присутствии и церия), приводящее к увеличению износостойкости - до 5,5 раз, стойкость к разгарным трещинам - до 3,4 раз.

Созданные в рамках проведенных исследований покрытия и технологии их получения были внедрены на научно-производственных, инновационных предприятиях РФ и КНР, а научные результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в Уханьском текстильном университете (КНР), что подтверждено соответствующими актами. Указанное обстоятельство, формально, также подтверждает значимость результатов.

Структура, содержание диссертации, завершенность работы в целом

Диссертация имеет общепринятую структуру, оформлена в соответствии с ГОСТ-ом, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Рукопись изложена на 179 страницах, включая 12 таблиц и 125 рисунков, а библиографический список, использованной автором литературы, состоит из 176 наименований научных источников, причем основная масса ссылок представлена статьями в ведущих, профильных журналах за последние 10 - 15 лет.

Диссертация написана грамотно, язык работы - русский, стиль изложения - научный, использованная терминология - научная и научно-техническая, текст хорошо воспринимается, так как структурирован и содержит достаточное количество рисунков, схем, таблиц и графиков, обозначения на рисунках - читаемы, а подрисуночные подписи - отражают дополнительную информацию, сокращения и выполнены по ГОСТ-у.

Во введении обоснованы актуальность, научная и практическая значимость проводимых исследований, сформулированы положения, выносимые на защи-

ту, приведены иные формальные показатели работы, описана структура и основное содержание диссертации.

В первой главе проведен анализ отечественной и зарубежной научной литературы по проблеме исследования. Проведен анализ существующих и перспективных методов повышения ресурса работы горячештапного инструмента и оснастки, описано влияние добавок различных элементов в борлирующую смесь на структурно-фазовые превращения и изменения свойств комплексных боридных покрытий на железоуглеродистых сплавах. На основе произведенных аналитических исследований сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание методов, способов и оборудования, использованных автором при выполнении работы. Рассматриваются методики обработки экспериментальных данных. Обоснован выбор материалов (образцов) для проведения исследований.

Третья глава отражает результаты оригинальных исследований по влиянию добавок редкоземельных элементов (церия и лантана) на некоторые свойства (толщину, микроструктуру, микротвердость) комплексных диффузионных боридно-хромистых покрытий на исследованных сталях.

Определено, что толщина боридного слоя слабо зависит от типа соединения (оксиды, хлориды) и конкретного вида атомов редкоземельного металла. В заключительной части главы представлена оптимизация химического состава насыщающей среды и обосновано с точки зрения физики конденсированного состояния.

В четвертой главе приведены результаты исследований по выявлению зависимости структуры и свойств получаемых покрытий от состава насыщающей смеси и технологических параметров ХТО.

Показано, что хрупкость Fe_2B и FeB , в первую очередь, обусловлена неравномерным распределением пространственных связей и более слабыми связями между атомами В-В в направлении $\langle 002 \rangle$. Легирование боридов железа хромом позволяет усилить эту связь при частичном замещении атомов железа на хром в бориде Fe_2B и FeB .

В заключительной части главы проведен анализ стойкости различных диффузионных покрытий на горячештапной стали к высокотемпературному окислению при температуре 800 °С.

Пятая глава посвящена изучению влияния способов термической обработки образцов после ХТО структуру и свойства диффузионного слоя. Произведено сравнение различных показателей полученных ранее в работе покрытий от способа (варианта) их термообработки.

Установлено, что слои упрочняющих покрытий у образцов, охлажденных с печью, имели более плотную и равномерную структуру, с плавным снижением твердости от поверхности к подложке и хорошей адгезией. Также эти образцы показали и лучшую износостойкость. Показано, что при высокотемпературном окислении поверхность боридных слоев покрываются пленкой оксидов бора и кремния.

В заключении представлены общие выводы по работе в целом и показано достижение поставленных в начале исследования задач.

Дискуссия, замечания, вопросы:

1. По тексту работы автор все время говорит о насыщении поверхности образцов исследованных сталей одновременно тремя элементами - бором, хромом и це-рием, им употребляется соответствующий термин даже в названии диссертации, однако о присутствии последнего элемента из этой «троицы» в покрытиях возникают большие сомнения, и вот почему.

Во-первых, автором в работе постоянно приводятся данные о распределении самых различных элементов в образующихся покрытиях: Fe, O, Si, Cr, Mo, и даже такого легкого и трудно-определяемого методами РФА элемента как - В (и в этом автору надо отдать должное уважение), но нигде, ни разу, не приводится карта распределения «тяжелого» лантаноида Се, которого он вводит в свой состав даже больше, чем хрома!

Скорее всего этот элемент проявляет свои положительные качества при самом процессе ХТО, но сам не диффундирует в железо, поэтому и отсутствует в получаемых покрытиях.

Во-вторых, автором обнаружен очень интересный факт - отсутствие зависимости влияния РЗМ от его природы (La, Ce) и формы химического соединения (оксид, хлорид) на исследованные параметры покрытий (особенно на их фазовый состав) как при чистом борировании, так и при борохромировании, даже когда его содержание в модельной смеси доходит до 6 масс. %!

В-третьих, так и остался непонятным (и для автора работы похоже тоже) и сам механизм действия РЗМ, и церия, в частности, на твердофазное борирование стальной поверхности, а также на реакции замещения железа на хром в бориде и пр.

2. В физическом материаловедении общепринятым является проведение экспериментов по определению коэффициентов диффузии в железе, исследование кинетики, определение энергии активации и др. фундаментальных параметров ХТО, на образцах ARMCO-Fe (а в отечественной практике - на образцах низкоуглеродистой или углеродистой конструкционной стали 08, Ст1кп, электротехнической стали 10880, 10895(Э), или хотя бы на стали Ст3). Автором же изначально были выбраны легированные стали специальной группы, содержащие, масс. %: Cr - от 0,8 до 5,5; Mo - до 1,7; V - до 1,2; а также Mn - от 0,5 до 0,8 и Si - от 0,6 до 1,2.

В то же время известно, что первая группа легирующих элементов - это сильные карбидообразователи (а значит они неминуемо влияют и на диффузию бора), а вторые - влияют на положение критических точек диаграммы Fe-C (а значит - на ХТО и растворимость элементов в аустените).

3. Кроме того, уже имеющийся в легированных сталях «собственный» хром (особенно до 4 - 5,5 масс. % этого элемента в сталях Н12, Н13) неизбежно будет влиять на наблюдаемые опытные характеристики диффузии бора и хрома. М.б. в этой связи, учитывая методологию ФКС, более правильное будет использовать термины «кажущийся коэффициент диффузии» и «кажущаяся энергия активации»?

Это, безусловно, дискуссионные моменты представленной работы, которые требуют обсуждения.

4. Диссертация и, особенно, автореферат - только бы выиграли, если автор привел бы зависимости толщины диффузионного(ых) покрытий как функции температуры (по аналогии с приведенными им зависимостями толщины диффузионного слоя как функции времени), а таблицы с нормированным составом исследованных сталей исключил бы из текста (для экономии места).
5. На графиках некоторых экспериментальных зависимостей автором не приведены доверительные интервалы, как нет и общепринятых указаний о числе параллельных опытов и принятой доверительной вероятности при отображении значений отдельных физических свойств покрытий в тексте и в таблицах.

6. Автором в Главе 2, не указан вид типовой (стандартизованной) схемы при испытаниях образцов на износостойкость при описании использованного трибологического метода (оборудования).
7. В Главе 2 не указана рентгенографическая база данных (картотека), по которой произведена расшифровка рентгенограмм и идентификация фаз в покрытиях.
8. Также требует пояснений выбранное автором испытание образцов на коррозионную стойкость (в растворах H_2SO_4 и $NaOH$), в то время как реальные поверхностно-упрочненные детали будут работать, преимущественно, в условиях высоких температур, низкой влажности, запыленной атмосферы, абразивного и ударного изнашивания, окислительной коррозии.
9. Исследованные стали имеют высокие значения технологической температуры нагрева под закалку (до 1000 - 1150 °С), при которых неизбежно произойдет оплавление и окисление борированной поверхности на воздухе (кстати, процесс высокотемпературного окисления автор как раз и исследовал в Главе 5), поэтому ХТО и осуществлялось не выше температуры 950°С. Тогда непонятно, как проводить окончательную термообработку изделий из таких сталей, чтобы не пострадало упрочняющее покрытие?
10. Известные составы насыщающих сред для твердофазного борирования, как правило, содержат в своем составе Al_2O_3 , каолин или иные инертные наполнители, для сохранения технологичности, предотвращения спекания смеси и образования защитной корки при ХТО. Вероятно, в этих же целях, автор использует в своем оригинальном составе бентонит. А какова роль графита в насыщающей смеси?
11. Подана ли заявка в российское или иное патентное ведомство на описанный в диссертации состав, и/или способ упрочнения исследованных горячештамповых сталей?
12. Поддерживались ли исследования, представленные в диссертации, каким-либо научным фондом, грантами и т.п.? Тема исследования зарегистрирована в ГРНТИ, либо она отвечает какому-либо официально указанному направлению (темам) исследований ведомства, организации?
13. В опубликованных автором работах всегда 4 - 5 соавторов. И хотя личный вклад диссертанта указан им в диссертации (автореферате), информация о возможных конфликтах интересов - отсутствует. Считаю, что такая информация должна приводиться, особенно, учитывая большое количество его научных публикаций в зарубежных научных изданиях.

Тем не менее, отмеченные недостатки и замечания не снижают общее положительное впечатление от работы, не затрагивают существа диссертации, и не ставят под сомнение достоверность её положений и выводов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, содержит комплекс сведений о структуре и свойствах покрытий, а также все необходимые технологические параметры их получения, что позволяет рекомендовать ее результаты для использования на предприятиях металлургической, литейной и металлообрабатывающей отраслей. Очевидно, что это позволит снизить себестоимость продукции за счет повышения долговечности ковочных штампов, штампов горячего деформирования, штамповой оснастки и повышения качества производимых поковок.

А представленные в диссертационной работе составы насыщающих смесей, оптимальные значения технологических параметров ХТО и разработанные автором технологические рекомендации - могут рекомендоваться для публикации в учебных по-

собиях по направлениям: «Материаловедение и технология материалов», «Материаловедение (машиностроение)», «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов», а также в технологических картах и инструкциях.

Подтверждение публикации основных результатов работы в научных печатных изданиях

Основные положения и результаты диссертации в достаточной степени представлены в научно-технических изданиях, а также обсуждались на конференциях различного уровня в РФ и в КНР. По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе: 6 статей в периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, две из которых - в журналах, рекомендованных именно по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния (технические науки) - ФКС, 10 статей в изданиях, входящих в международные наукометрические базы Scopus и Web of Sci., причем 7 из них в журналах квантиля Q1.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям диссертации, раскрывает ее содержание и отражает структуру работы.

Заключение

На основании актуальности темы исследования, научной новизны и практической значимости, полученных автором результатов, а также по совокупности иных, формальных признаков, считаю, что представленная к защите работа является научно-квалификационной и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (см. п. II, «Положение о присуждении ученых степеней...» от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. от 25.01.2024 г.)).

Диссертация «Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства диффузионных покрытий на горячештаповых сталях, полученных комплексным насыщением бором, хромом и церием» - соответствует паспорту специальности ВАК 1.3.8 - физика конденсированного состояния, в части п. 6 - «установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, ...», а ее автор - Чжэнь Цюань, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния (технические науки).

Официальный оппонент

Д.т.н., доцент, зав. кафедрой ТКМиРМ
ФГБОУ ВО «Алтайский ГАУ»

Ишков А.В.

Подпись удостоверяю:

Начальник управления персонала
ФГБОУ ВО «Алтайский ГАУ»

Лейбгам Е.Ю.

Настоящим, я, *Ишков Алексей Владимирович*, даю согласие на включение следующих своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Чжэнь Цюаня и их дальнейшую обработку.

ФИО: Ишков Алексей Владимирович; Уч. степень, звание; специальность ВАК: д-р. техн. наук, доцент; Должность: зав. кафедрой ТКМиРМ;

Контактная информация: 656049, г. Барнаул, пр-т Красноармейский, 98, ФГБОУ ВО «Алтайский ГАУ», каф. ТКМиРМ, ауд. 154; тел.: 8-(3852)-20-33-13; e-mail: tcmirm2014@yandex.ru