

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной и инновационной
деятельности Национального исследовательского
Томского государственного университета,
доктор физико-математических наук, профессор

Ворожцов Александр Борисович

« 11 » декабря 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Чжэна Цюаня

**«Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства
диффузионных покрытий на горячештаптовых сталях, полученных
комплексным насыщением бором, хромом и церием» на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность диссертации

Решение проблемы повышения износостойкости рабочих органов, узлов, агрегатов, рабочих органов машин и инструмента определяется наличием материалов, работоспособных в сложных условиях: износ в условиях повышенных температур, в присутствии агрессивных сред и т.д. Улучшение эксплуатационных свойств материалов возможно как путем применения различных материалов, имеющих высокие показатели прочности, пластичности, износо- и коррозионной стойкости, так и более прогрессивным способом – путем нанесения различных покрытий, придающих упрочняемым изделиям требуемые эксплуатационные свойства. Проблема повышения ресурса работы штампов горячего деформирования за счет нанесения упрочняющих покрытий в значительной степени осложняется тем, что в процессе работы штампа, его поверхностные слои соприкасаются с нагретыми до высоких (1300°C и выше) заготовками, что приводит к возникновению характерного только для горячештапсового инструмента вида износа – разгарным трещинам. Одним из относительно простых способов нанесения покрытий, отлично встраивающихся в технологическую цепочку производства горячештапсового инструмента, при этом обеспечивающим равнопрочный с основным материалом контакт между покрытием и основой, является химико-термическая обработка.

Научная новизна полученных результатов

В результате выполнения научных исследований автором диссертационной работы получены следующие результаты, обладающие научной новизной:

1. Установлено, что церий, обладая сильной восстановительной активностью и низкой электроотрицательностью, снижает активационную энергию поверхностной диффузии, что приводит к увеличению толщины диффузионного слоя на 85% и снижению активационной энергии объемной диффузии на 10,4%.

2. Показано, что добавка церия в насыщающую смесь для борохромирования, стимулирует замещение атомов Fe в соединениях FeB и Fe₂B, с образованием фаз CrB и Cr₂B, имеющих более высокие показатели свойств по сравнению с FeB и Fe₂B что в целом усиливает энергию связи B-B в боридном слое, за счет чего повышаются твердость и коррозионная стойкость упрочняющего слоя.

3. Определено, что в процессе трения боридный слой, полученный путем одновременного насыщения поверхности бором, хромом и церием, благодаря более высоким показателям твердости и пластичности, имеет более низкую вероятность хрупкого разрушения. Сравнительно с однокомпонентным насыщением бором, износ слоя снижается на 66 %, в сравнении с двухкомпонентным борохромированием износ слоя снижается на 35 %.

4. Впервые установлено, что комплексное одновременное насыщение сталей для штампов горячего деформирования одновременно бором, хромом и церием с последующим двухступенчатым охлаждением со скоростью порядка 0,1°С/с и промежуточной выдержкой при 500 °С в течение 2 ч позволяет сформировать диффузионное покрытие, обладающее в 2–4 большей термостойкостью по сравнению с другими покрытиями на основе бора.

5. Методами электронной микроскопии 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 %.

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

Практическая значимость

На основе проведенных теоретических и экспериментальных изысканий автором диссертации получены следующие результаты, имеющие практическое значение, в частности:

1. Разработан новый метод формирования керамического боридного покрытия на поверхности горячештапového инструмента с использованием самозащитной пасты на основе редкоземельных элементов, хрома и бора.

2. Предложено техническое решение по упрочнению горячештамповой стали с использованием метода диффузионного одновременного насыщения бором, хромом и церием, что позволило увеличить износостойкость стали Н13 в 5,5 раз, стойкость к разгарным трещинам в 3,4 раза, коррозионную стойкость к кислотнo-щелочной коррозии в 7,2 раза.

3. Разработаны составы насыщающих сред для поверхностного упрочнения горячештамповых сталей, включающие бор карбид (B_4C), гексафторборат калия (KBF_4), графит, бентонит, оксиды хрома и церия. При температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов производилось насыщение бором с использованием $70\% B_4C + 5\% KBF_4 + 10\% C + 2\% Cr_2O_3 + 4\% CeO_2 + 9\%$ бентонит. Достигнутая толщина диффузионного покрытия на стали Н13 составила 75 мкм, твердость диффузионного покрытия – 1750 HV.

4. Упрочненные по разработанным способам изделия внедрены на промышленных предприятиях Китайской народной республики.

5. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся в Уханьском текстильном университете (Китайская Народная Республика), в учебном процессе в ФГОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. П.П. Ползунова» (Россия), а также в производство ООО «РМС» (Россия).

Оценка достоверности результатов диссертационной работы

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается объемом полученных в ходе работы экспериментальных данных; сопоставлением и непротиворечивостью оригинальных теоретических и экспериментальных результатов с данными, полученными другими исследователями, имеющимися в литературе; высокой воспроизводимостью разработанных технологических приемов в лабораторных и производственных условиях при проведении работ по комплексному насыщению горячештамповых сталей одновременно бором, хромом и церием, подтвержденных актами промышленных испытаний и внедрением в производство.

Общая характеристика диссертации

Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему.

По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, в том числе две из них – в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки), 4 статьи в научном журнале, входящем в Russian Science Citation Index, 10 статей опубликовано в изданиях, входящих в базы Scopus и WoS, причем 7 работ – в изданиях, принадлежащих к Q1.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, научной новизне и содержанию соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки) по п. 6.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, пяти приложений. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 125 рисунков, 12 таблиц.

Замечания по диссертационной работе

1. Известно, что высокопрочные боридные слои, обладая высокой износостойкостью, обычно существенно снижают ударную вязкость и усталостную трещиностойкость материала. При этом горячештамповый инструмент приходит в негодность как раз по причине образования разгарных трещин. Каким образом предлагаемая автором работы технология упрочнения горячештампового инструмента позволяет предотвратить либо замедлить образование разгарных трещин?

2. Присутствуют стилистические неточности, например в некоторых случаях поверхностные поры в работе называются отверстиями, окисленный слой называется окислительным слоем и т.д.

3. Из текста работы не совсем понятен физический механизм ускорения роста диффузионного слоя, а следовательно, и процесса диффузии бора при добавлении в насыщающую смесь соединений редкоземельных элементов и в частности, церия?

4. Исследовалось ли влияние химического состава насыщающей среды за пределами рекомендованных в работе значений – например, более 4% CeO_2 и более 2 % Cr_2O_3 ?

5. В работе имеются сведения о том, что «в слое боридов практически отсутствуют углерод и кремний, но образуют соответствующие обогащенные области в переходной зоне» (стр. 124 работы, второй абзац) – чем это объясняется с точки зрения физики твердого тела?

6. Какова роль оксидного слоя, образующегося в процессе износа боридного покрытия, в обеспечении высокого ресурса работы упрочненного по предлагаемой в работе технологии горячештампового инструмента?

Заключение

Рассматриваемая диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся значимые сведения о процессах многокомпонентного насыщения сталей и сплавов одновременно бором, хромом и церием, имеющие как научное, так и практическое значение.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертации.

Несмотря на отмеченные недостатки, рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком уровне и соответствует требованиям, предъявляемым к

диссертационным работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата технических наук, в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», автор рассматриваемой диссертации, Чжэн Цюань, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация и автореферат обсуждались на заседании научно-технического совета химического факультета ТГУ с участием Центра исследований в области материалов и технологий, протокол № 36 от 3 декабря 2024 г. и получили положительную оценку.

Составитель отзыва:

Заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии, директор Центра исследований в области материалов и технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доктор физико-математических наук (1.3.8. Физика конденсированного состояния), доцент

Курзина Ирина Александровна,
e-mail: kurzina99@mail.ru
тел. 8 913 882 10 28

Я, Курзина Ирина Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Чжэна Цюаня и их дальнейшую обработку.

 И. А. Курзина

Подпись удостоверяю
Ведущий документовед
Андрienko И. В.





Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Российская Федерация, г. Томск, пр-т Ленина, 36, (382-2) 52-98-52, rector@tsu.ru, www.tsu.ru