

На правах рукописи

Чжэн Цюань

Чжэн Цюань

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ГОРЯЧЕШТАМПОВЫХ СТАЛЯХ,
ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫМ НАСЫЩЕНИЕМ
БОРОМ, ХРОМОМ И ЦЕРИЕМ**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Улан-Удэ – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор, Гурьев Алексей Михайлович
Официальные оппоненты:	Ишков Алексей Владимирович, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный аграрный университет», заведующий кафедрой технологии конструкционных материалов и ремонта машин Будовских Евгений Александрович, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», профессор-консультант кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится 17 января 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.463.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института монголоведения, буддологии и тибетологии Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте ИФМ СО РАН: www.ipms.bscnet.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета, к.ф.-м.н


Зеленая А.Э.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время горячештамповые стали широко используются в инструментах, работающих в условиях высоких температур при наличии износа (например, направляющие и втулки направляющих, гравюры штампового инструмента горячего деформирования), формах для горячей экструзии полимеров и цветных металлов благодаря отличной горячей твердости при температурах до 800 °С, высокой прочности и устойчивости к термической усталости и разгару. При работе горячештамповые стали подвергаются высоким температурам, сильному трению, термической эрозии и коррозии, что в свою очередь приводит к износу поверхности, окислению, трещинам от термической усталости (разгарным трещинам) и деформации, приводя в итоге к деградации геометрических параметров горячештампового инструмента и выходу его из строя. Поиск способов улучшения свойств горячештампового инструмента и продления его срока службы представляет собой значительный вызов для физики конденсированного состояния. Химико-термическая обработка поверхности штампового инструмента является альтернативой методам поверхностного упрочнения напылением и наплавкой. При этом одним из перспективных методов поверхностного упрочнения горячештампового инструмента является борирование. Создание функционально-градиентных покрытий, к которым можно отнести боридные слои, привлекают особое внимание, обладая высокими показателями износо- и термической стойкости. Фундаментальным механизмом формирования боридных покрытий являются диффузионные процессы. Следовательно, изучение диффузии, протекающей в крайне неравновесных условиях, а также влияние этих условий на структуру, свойства и кинетику образования боридных покрытий является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

В связи с изложенным представленная работа является **актуальной**, поскольку направлена на повышение ресурса работы горячештампового инструмента путем создания на его поверхности функционально-градиентных диффузионных покрытий методами химико-термической обработки на основе полученных новых данных о способах интенсификации процессов диффузии при одновременном насыщении поверхности горячештамповых сталей бором, хромом и церием.

Степень разработанности темы

Процессы химико-термической обработки в промышленных масштабах получили широкое распространение, начиная с первой трети XX в. Также к этому периоду относится практически взрывной рост количества исследований и числа публикаций, посвященных теме химико-термической обработки различными элементами, как металлами, так и неметаллами.

В разработку новых способов и развитие новых технологий борирования внесли вклад многие ученые: Hongxin Hu, Junwei Qiao, Zhiwei Peng, Dongya Zhang, Yonghua Duan, Ali Günen, İlyas Türkmen, Yusuf Kayali, Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, М.Г. Крукович, Г.В. Земсков, Р.Л. Коган, М.В. Ситкевич, Г.В. Самсонов, Е.И. Бельский, Б.С. Кухарев, Я. Б. Чернов, А. И. Анфиногенов и др.

Получение диффузионных боридных покрытий на сталях имеет целью повышение износостойкости. Добавление редкоземельных элементов (RE) может не только стимулировать реакции генерации активированных атомов бора, но и увеличивать

их концентрацию на поверхности деталей, ускорять скорость реакции борирования и значительно повышать износостойкость и коррозионную стойкость боридного слоя. Хром, алюминий, кремний в виде покрытий – повышают коррозионную стойкость сталей в окислительных атмосферах, а также теплостойкость, диффузионное хромирование в значительной степени может повысить жаростойкость. Кроме того, производство многокомпонентных покрытий может решить проблемы низкой производительности однокомпонентных покрытий, например – низкой толщины борированного слоя и т.д. Так, покрытие из борида железа, легированное хромом, имеет меньшую хрупкость по сравнению с однокомпонентным борированием, а также более высокие показатели коррозионной, износо- и теплостойкости. Редкоземельные элементы, включенные в состав боридного слоя, обеспечивают еще более низкую по сравнению с борохромированным слоем хрупкость, а также позволяют получить повышенные показатели толщины слоя и износостойкости.

Цель работы: Установление влияния технологических параметров процесса совмещенного диффузионного насыщения поверхностей бором, хромом и церием горячештамповых сталей на структурно-фазовое состояние и стойкость к высокотемпературному износу.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Разработка насыщающего состава и технологии диффузионного насыщения горячештамповых сталей одновременно бором, хромом и церием.

2. Исследование влияния добавок церия в борлирующую смесь на твердость и микроструктуру слоя на горячештамповых сталях, анализ кинетики диффузии и распределения церия в процессе борирования.

3. Установление влияния хрома при совместном диффузионном насыщении горячештамповых сталей бором, хромом и церием на твердость, микроструктуру и жаростойкость получаемых комплексных диффузионных слоев.

4. Определение твердости, микроструктуры и фазового состава насыщенного слоя стали Н13 с использованием бора, хрома и церия, установление закономерностей структуры и состава композитного борированного покрытия.

5. Измерение геометрических и механических характеристик диффузионных покрытий с одновременным использованием бора, хрома и церия.

6. Исследование влияния скорости охлаждения на твердость, микроструктуру, фазовый состав, адгезию, шероховатость поверхности, износостойкость, жаростойкость комплексного боридного слоя на горячештамповых сталях с целью оптимизации механических и эксплуатационных характеристик горячештампового инструмента.

Научная новизна.

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, что усиливает кристаллическую ориентацию B-B связей в боридном слое и повышает твердость и коррозионную стойкость упрочняющего слоя.

3. Определено, что в процессе трения боридный слой 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 с 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.

Научная и практическая значимость работы.

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

2. На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований разработано техническое решение по упрочнению горячештаповой стали с использованием метода диффузионного одновременного насыщения бором, хромом и церием, что позволило увеличить износостойкость стали H13 в 5,5 раз, стойкость к разгарным трещинам в 3,4 раза, коррозионную стойкость к кислотнo-щелoчной коррозии в 7,2 раза.

3. Разработаны составы насыщающих сред для поверхностного упрочнения горячештапových сталей, включающие бор карбид (B_4C), калиевый фтороборат (KBF_4), графит, бентонит, оксиды хрома и церия. При температуре 950 °С в течение 4 часов производилось насыщение бором с использованием 70% B_4C + 5% KBF_4 + 10% C + 2% Cr_2O_3 + 4% SeO_2 + 9% бентонит. Достигнутая толщина диффузионного покрытия на стали H13 составила 75 мкм, твердость диффузионного покрытия – 1750 HV.

Полученные результаты использованы при подготовке учебных пособий по курсам «материаловедение», «металловедение и термообработка». В целом выполненное диссертационное исследование способствует развитию нового научного направления, подготовки специалистов и научно-образовательных кадров в области технологии материалов.

Методология и методы исследования

Объектами исследований являлись используемые для производства горячештапového инструмента стали AISI H13(4X5MФ1C), AISI L6(5XHM), AISI H12(4X4BMФC(ДИ22)).

Пробоподготовка, исследования структурно-фазового состояния и свойств материалов проводились с использованием оборудования центра коллективного пользования АлтГТУ и УТУ (Китай), а также лабораторно-исследовательской инфраструктуры инжинирингового центра «ХимБиоМаш». Основными методами структурных исследований являлись оптическая микроскопия (OLYMPUS-DSX-HRUF), растровая (TESCAN MIRA LMS и ZEISS Gemini300) электронная микроскопия. Фазовый состав материалов оценивали методами рентгеновской дифракции (Empyrean, Malvern). Характер распределения химических элементов в анализируемых материалах изучали с применением метода микрорентгеноспектрального анализа (EDS TESCAN MIRA LMS и ZEISS Gemini300) и электронно-зондового рентгеновского анализа (EPMA, JEOL JXA-iHP200F). Для оценки микротвердости исследуемых материалов использовали микротвердомер HV-1000. Поверхностная адгезия определялась в соответствии со стандартом VDI3198 при помощи твердомера Роквелла HR-150А. Шероховатость материала определялась при помощи атомно-силового микроскопа SPM-9700. В качестве испытательного оборудования для оценки трибологических свойств выступала машина трения UMT-3. Испытания на жаропрочность покрытий проводили в печи сопротивления X2-4-17TP. Испытания материала на кислотную и щелочную коррозию проводили путем погружения в растворы H_2SO_4 и $NaOH$ соответствующей концентрации. Коррозионная стойкость определялась путем расчета потери массы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структурно-фазового состояния диффузионных покрытий, полученных комплексным насыщением сталей бором, хромом и церием, заключающиеся в том, что добавка церия не оказывает влияние на фазовый состав боридного слоя, а приводит к снижению энергии активации процесса диффузии, интенсифицируя его.

2. Оптимальное содержание оксида церия SeO_2 в насыщающей смеси, равное 4 масс. %, которое позволяет значительно (на 85%) увеличить толщину диффузионного слоя.

3. Результаты экспериментальных исследований формирования работоспособных диффузионных слоев при одновременном диффузионном насыщении бором, хромом и церием, имеющих на горячештаптовых сталях следующие показатели: толщину – 75 мкм, среднюю твердость – 1750 HV, шероховатость Ra – 59 ± 1 нм, адгезию слоя к основе – на уровне HF3 согласно стандарту VDI 3198.

4. Результаты сравнительных испытаний на износ в условиях сухого трения, демонстрирующие превосходство комплексных бор-хром-церированных диффузионных покрытий по сравнению с однокомпонентным борированием (на 77%), а также борохромированием (на 50%). Сравнительные испытания на жаростойкость при 800 °С – скорость окисления в этом случае была минимальна и составила на 71% меньше, чем у стали AISI H13, и соответственно на 41% и 33% меньше, чем у образцов с однокомпонентным борированием и борированием совместно с церием.

5. Результаты исследования четырех различных методов охлаждения образцов после диффузионного насыщения (охлаждение в воде, охлаждение с печью, охлаждение на спокойном воздухе, охлаждение с промежуточной выдержкой при

500 °С в течение 2 ч), показавшие, что при охлаждении в воде образуется твердость диффузионного покрытия имеет наивысшее значение (1724 HV), однако приводит к образованию большого количества трещин, снижающих эксплуатационные характеристики покрытия. Наиболее благоприятно медленное охлаждение с промежуточной выдержкой – в этом случае твердость слоя на 8–12 % ниже (1517–1586 HV), однако из-за отсутствия трещин, эксплуатационные характеристики покрытия в среднем на 15–20 % превышают эксплуатационные характеристики образцов, охлажденных в воде.

Достоверность результатов обусловлена большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов физики конденсированного состояния, обеспечивается применением комплекса современных методов исследований, использованием аналитического и испытательного оборудования мирового уровня.

Личный вклад автора состоит в постановке цели, задач, выборе экспериментальных и теоретических методов исследования, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов.

Апробация результатов.

Результаты работы были представлены и обсуждены на XXII Международной научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств» (АлтГТУ, 2023), IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (НГТУ, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2023), XIII Международной научно-практической конференции «Иностраный студент в профессионально-образовательном пространстве российского вуза» (г. Барнаул, 2021 г.), Международная конференция «Проблемы механики современных машин» (г. Улан-Удэ, 2020–2023 г.), XV Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России (БМР 2022)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2022 г.), международной конференции «Пленки и покрытия-2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); международном молодежном форуме «Ломоносов-2020» (г. Москва, 2020 г.); международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» (г. Новосибирск, 2020–2022 г.), the 6th World Conference on Mechanical Engineering and Intelligent Manufacturing (WCMEIM 2023) (г. Wuhan, China, 2023 г.), the 8th International Conference on Digital Manufacturing and Automation (ICDMA 2022) (г. Wuhan, China, 2022 г.).

Публикации по теме диссертации

Основное содержание работы опубликовано в 26 работах, в том числе 6 статьях в журналах из Перечня ВАК, 10 статьях, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, из которых 7 статей в журналах Q1 (JCR).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своему содержанию, поставленным целям и задачам, методикам исследования соответствует п.6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства из-

делий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» паспорта специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (технические науки).

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения и шести глав, выводов по работе, общих выводов и списка. Общий объем работы составляет 179 страниц машинописного текста, содержит 125 рисунков, 12 таблиц, список литературы из 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, научная новизна, достоверность, практическая значимость научных результатов проведенного исследования, изложен личный вклад автора.

В первой главе «Горячештамповые стали и методы повышения ресурса работы горячештампового инструмента» приведен обзор статей в зарубежных и российских научных журналах, монографий и патентов по тематике исследуемой проблемы. Представлены общие сведения о методах поверхностного упрочнения горячештампового инструмента. Проанализировано влияние добавок различных элементов в борирующую смесь на структурно-фазовые превращения и изменения свойств комплексных боридных покрытий на железоуглеродистых сплавах. Анализ имеющихся теоретических и экспериментальных исследований позволил сформулировать цель и задачи диссертационной работы

Во второй главе «Материалы и методы исследования» приводится описание методов физического материаловедения, используемых при выполнении работы. Рассматриваются методики обработки экспериментальных данных. Обоснован выбор материала для исследований.

В качестве насыщающей среды использовали оригинальные составы, состоящие из следующих компонентов: В₄С (в качестве источника бора), КВФ4 (в качестве активатора), С (в качестве добавочного агента), бентонита (в качестве связующего вещества), наночастиц оксида церия СеО₂ (размером 50 нм, чистота 99.95 %, как катализатор) и Сг₂О₃ (размером 60 нм, чистота 99.9 %, как источник хрома).

Все исследования по работе проводились на сталях, предназначенных для изготовления штампов горячего деформирования по ГОСТ 5950-2000: 4Х5МФ1С (аналог – сталь AISI H13), 5ХНМ (аналог – сталь AISI L6), 4Х4ВМФС(ДИ22) (аналог – сталь AISI H12). Химический состав использованных сталей представлен в таблице 1.

Таблица 1–Химический состав использованных в работе сталей

Марка стали	Элементный состав, масс. %									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	W	P	S
4Х5МФ1С (AISI H13)	0,32- 0,45	0,81- 1,20	0,20- 0,50	4,75- 5,50	1,10- 1,75	0,80- 1,20	≤0, 40	–	≤0,030	≤0,030
5ХНМ (AISI L6)	0,50- 0,60	0,10- 0,40	0,50- 0,80	0,50- 0,80	0,15- 0,30	–	1,40- 1,80	–		
4Х4ВМФС(ДИ22) AISI H12	0,37- 0,44	0,60- 1,00	0,20- 0,50	3,20- 4,00	1,20- 1,50	0,60- 0,90	≤0, 60	0,80- 1,20		

Для оптической микроскопии использовался микроскоп модели OLYMPUS-DSX-HRUF, для изучения тонкой структуры образцов пользовались сканирующими электронными микроскопами TESCAN MIRA LMS и ZEISS Gemini300, кото-

рые были оборудованы приставками ЭДС и ВДС анализа. Рентгеновскую дифрактометрию проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean. Использовался медный анод с длиной характеристического излучения 1.5406 Å. Диапазон сканирования углов составлял 20°-90° с шагом 0.05° и выдержкой на каждом шаге сканирования 3 минуты.

В третьей главе «*Определение влияние добавок церия на структуру и свойства боридного слоя на стали AISI H13*» проведены исследования влияния добавок редкоземельных элементов (церия и лантана) в виде различных соединений (оксиды, хлориды) на толщину, микроструктуру и механические свойства комплексных диффузионных покрытий на горячештапových сталях.

Установлено, что толщина боридного слоя практически инвариантна к конкретному редкоземельному соединению и его типу (оксиды, хлориды).

На рисунке 1 представлены микроструктуры боридного слоя при использовании различных редкоземельных элементов.

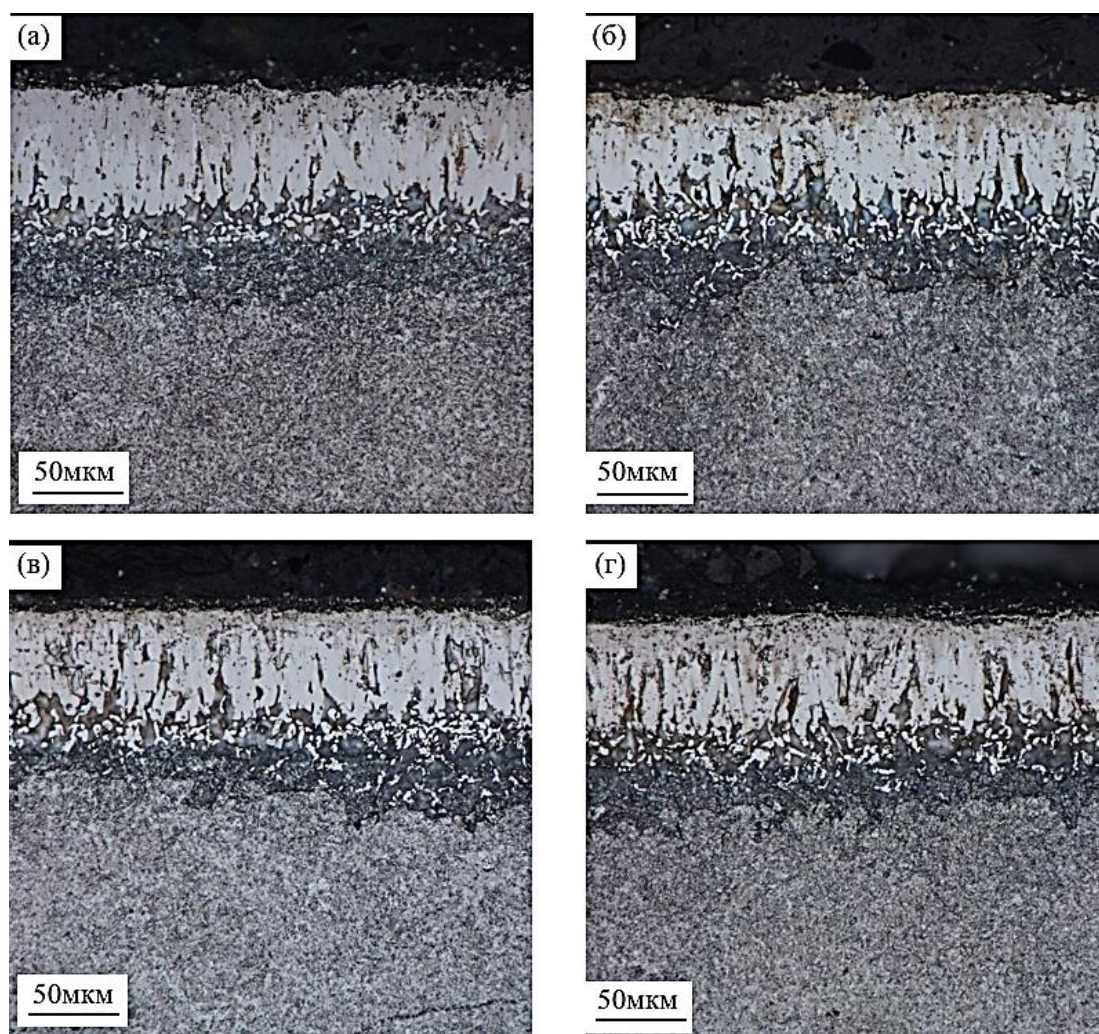


Рисунок 1 – Микроструктура боридного слоя с различными редкоземельными элементами: (а) CeO_2 ; (б) La_2O_3 ; (в) LaCl_3 ; (г) CeCl_3

Как показано на рисунке 1а, при добавлении оксида церия боридный слой является плотным и непрерывным. При добавлении оксида лантана (рисунок 1б) зубцы боридного слоя также острые, но боридный слой неравномерен, хотя и непрерывен, присутствует большое количество зазоров между зубцами. При добавлении хлорида

лантана и хлорида церия (рисунки 1в и 1г) боридный слой не образует четко выраженной зубчатой структуры, направление роста боридного слоя также не перпендикулярно к поверхности, в боридном слое присутствует большое количество пор.

По результатам проведенных экспериментов по выбору редкоземельного элемента и его соединения с точки зрения экономичности (стоимости соединения – поставщика редкоземельного элемента) и параметров диффузионного боридного слоя при комплексном насыщении бором совместно с редкоземельными элементами наиболее подходящим выбором является диоксид церия (CeO_2). Установлено, что при температуре борирования 950°C , увеличение содержания редкоземельного элемента церия (CeO_2) с 2% до 4% приводит к значительному увеличению толщины слоя с 54 мкм до 74 мкм, что составляет 37%, увеличение содержания с 4% до 6% приводит к не такому заметному увеличению толщины слоя (с 74 мкм до 75 мкм, что составляет всего 1,4%) – таблица 2. Это связано с тем, что избыточный редкоземельный элемент будет образовывать на поверхности образца определенную толщину активных атомов редкоземельных элементов, разделяющих поверхность заготовки и активные атомы бора, что затрудняет их проникновение и вызывает образование пор.

Согласно уравнению Аррениуса, связь между временем борирования, толщиной борированного слоя и коэффициентом роста выражается следующим уравнением (1):

$$X^2 = Gt \quad (1),$$

где X - толщина борированного слоя (мкм), G - коэффициент роста ($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), t - время борирования (с).

Таблица 2 - Толщина боридного слоя при различных временах, температурах и содержании CeO_2

Температура процесса насыщения	Время насыщения, ч	Толщина диффузионного слоя, мкм, при содержании CeO_2 , в насыщающей среде, масс. %		
		2%	4%	6%
1123K (850 °C)	3	20	25	28
	4	22	31	33
	5	21	30	33
1173K (900 °C)	3	36	50	52
	4	42	57	58
	5	41	57	57
1223K (950 °C)	3	46	65	66
	4	54	74	75
	5	53	73	75
1273K (1000 °C)	3	52	68	71
	4	59	75	79
	5	57	76	78

Из уравнения Аррениуса и коэффициента роста G ($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), абсолютной температуры T (К), активационной энергии диффузии Q (Дж/моль), газовой постоянной R

(Дж/(моль·К)), и константы диффузии G_0 (в $\text{м}^2 \cdot \text{с}$), можно получить следующее уравнение (2):

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{Q}{R T} \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) можно получить значения коэффициента диффузии при различных содержаниях редкоземельных элементов (CeO_2), как показано в таблице 3. В таблице индекс при "G" обозначает абсолютную температуру ($G_{1123}=850 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_{1173}=900 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_{1223}=950 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_{1273}=1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

Активационная энергия для различных содержаний редкоземельного элемента CeO_2 : 160,70 кДж/моль при 2%, 143,94 кДж/моль при 4% и 143,16 кДж/моль при 6%. Видно, что при увеличении содержания редкоземельного соединения CeO_2 с 2% до 4%, активационная энергия диффузии снижается на 16,76 кДж/моль (относительное снижение на 10,4%), а при увеличении содержания с 4% до 6% активационная энергия диффузии уменьшается всего на 0,78 кДж/моль (относительное снижение на 0,54%), что является незначительным.

Таблица 3 - Коэффициенты роста при различных содержаниях CeO_2

содержание CeO_2 в насыщающей среде	Коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)			
2%	$G_{1123}=3,36 \times 10^{-14}$	$G_{1173}=1,23 \times 10^{-13}$	$G_{1223}=2,03 \times 10^{-13}$	$G_{1273}=2,42 \times 10^{-13}$
4%	$G_{1123}=6,67 \times 10^{-14}$	$G_{1173}=2,26 \times 10^{-13}$	$G_{1223}=3,5 \times 10^{-13}$	$G_{1273}=3,91 \times 10^{-13}$
6%	$G_{1123}=7,56 \times 10^{-14}$	$G_{1173}=2,34 \times 10^{-13}$	$G_{1223}=3,8 \times 10^{-13}$	$G_{1273}=4,33 \times 10^{-13}$

Толщина диффузионного слоя в зависимости от состава насыщающей среды представлена на рисунке 2а, а распределение микротвердости по сечению диффузионного слоя – на рисунке 2б. Как видно из рисунка 2а, добавка хрома в насыщающую смесь для борирования снижает толщину слоя боридов, но при этом микротвердость боридного слоя возрастает.

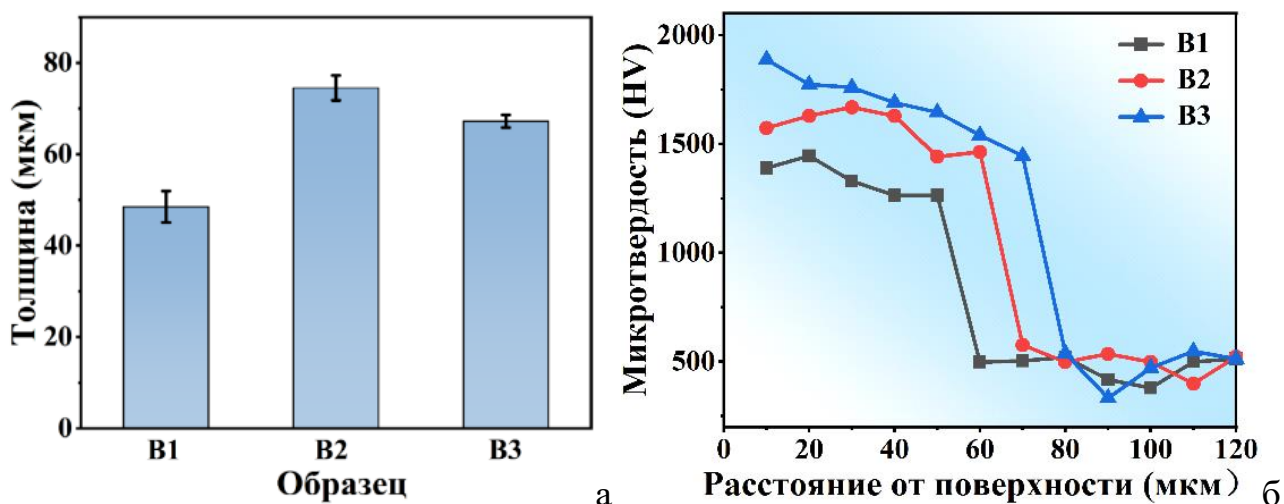


Рисунок 2 – Толщина боридного слоя (а) и распределение микротвердости по сечению боридного слоя (б) в зависимости от состава насыщающей среды: образец В1 – борирование, образец В2 – борирование с церием, образец В3 – борирование с церием и хромом

В четвертой главе «Оптимизация состава насыщающей смеси для комплексного многокомпонентного насыщения высоко-легированных инструментальных сталей

бором, хромом и церием» показаны результаты исследования влияния состава насыщающей смеси и технологических параметров при комплексном трехкомпонентном диффузионном насыщении горячештаповых сталей на микроструктуру и свойства получаемых покрытий.

Определено, что оптимальное содержание хромсодержащего компонента Cr_2O_3 в насыщающей пасте при бор-хром-церий упрочнении составляет 2%, соответствующие микроструктуры представлены на рисунке 3.

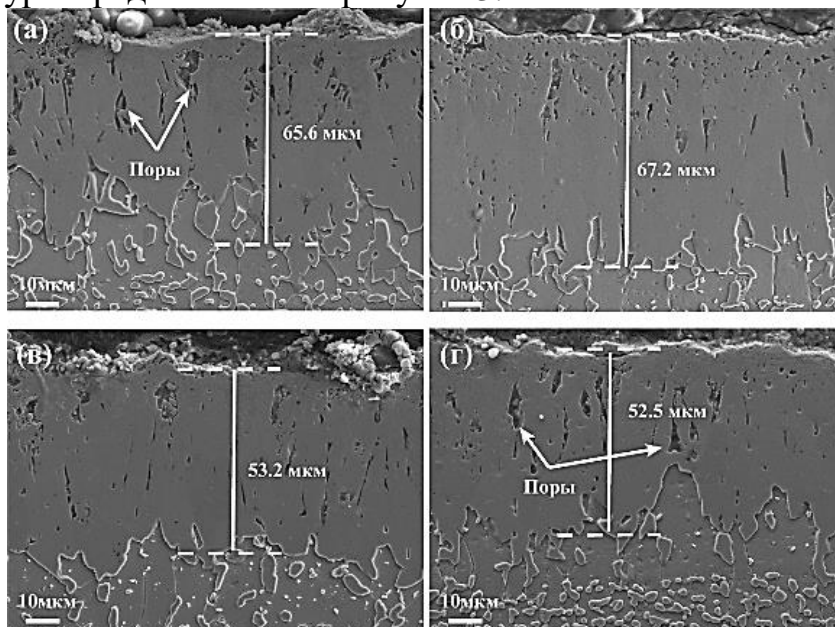


Рисунок 3 – Микроструктура диффузионных многокомпонентных слоев на основе бора на стали AISI H13 при различных содержаниях Cr_2O_3 : (а) 1 %, (б) 2 %, (в) 3 %, (г) 4 %

На рисунке 4 показаны формы характерных отпечатков на упрочненной поверхности при определении твердости по Роквеллу при различных содержаниях в насыщающем составе Cr_2O_3 и приведены результаты рентгенофазового анализа.

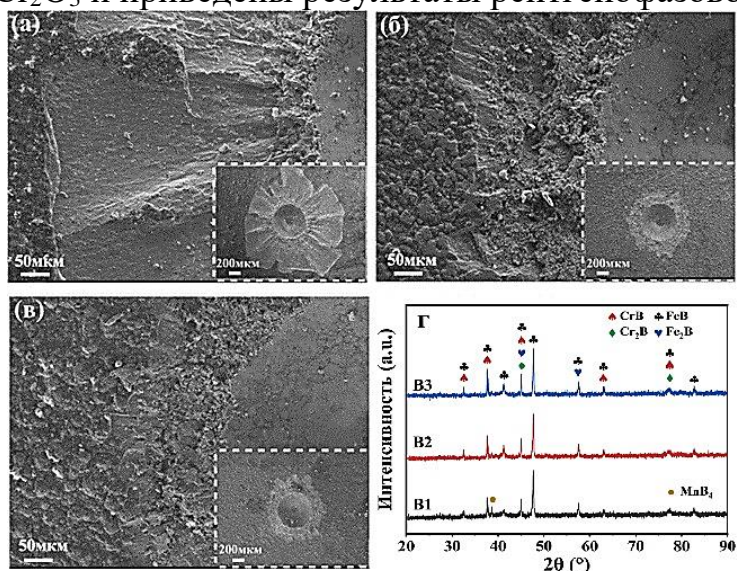


Рисунок 4 – Оценка адгезионной прочности боридного слоя стали AISI H13 методом вдавливания конуса Роквелла: а – борирование (B1); б – борирование с церием (B2); в – комплексное борирование с церием и хромом (B3)

Из рисунка видно, что при нагрузке 150 кг у всех четырех групп образцов имеются сколы диффузионного слоя. Адгезия и хрупкость боридного слоя в основном

зависят от соотношения фаз Fe_2V и FeV , при этом хрупкость Fe_2V и FeV обусловлена неравномерным распределением пространственных связей и более слабыми связями между атомами В-В в направлении $\langle 002 \rangle$. При этом, как видно из дифрактограммы, церий собственных боридов не образует, а по всей вероятности, легирует бориды железа и хрома.

На рисунке 5 представлены результаты исследования скорости окисления упрочненных различными способами образцов, а также результаты рентгенофазового анализа поверхности упрочненных образцов после высокотемпературного окисления при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

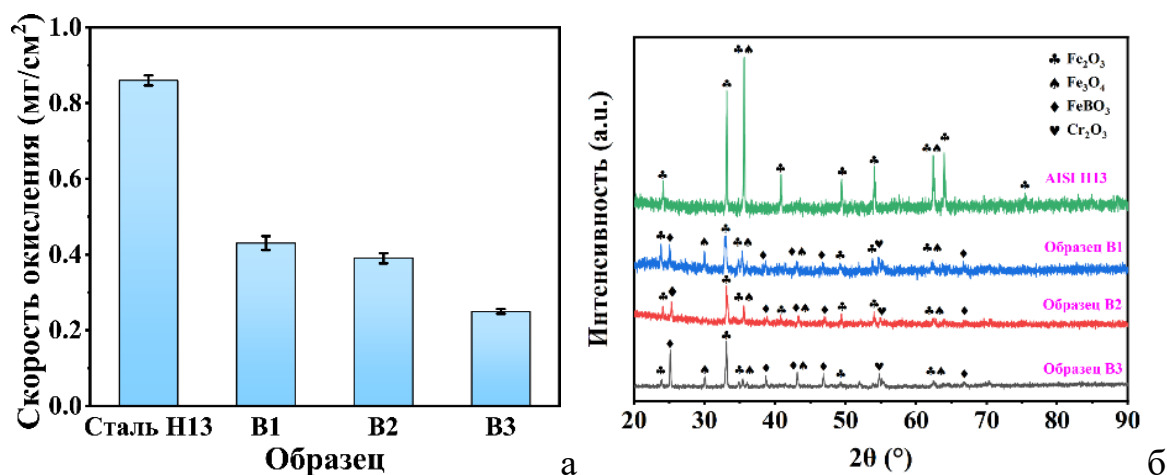


Рисунок 5 – Оценка скорости окисления (а) и результаты рентгеноструктурного анализа поверхности после высокотемпературного окисления образцов при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч: борирование – образец В1; б – борирование с церием – образец В2; в – комплексное борирование с церием и хромом – образец В3

Проведенный анализ стойкости диффузионных покрытий к высокотемпературному окислению (при $800\text{ }^\circ\text{C}$), показал, что наилучшую стойкость имеет образец, полученный комплексным трехкомпонентным насыщением бором совместно с хромом и церием (рисунок б). Эти результаты свидетельствуют о том, что комплексное борирование с добавлением редкоземельных элементов и хрома улучшает высокотемпературную стойкость боридного слоя.

Таким образом, оптимальным содержанием церия и хрома в насыщающей среде является содержание SeO_2 , равное 4 масс. %, а Cr_2O_3 – 2 масс. %. В этом случае одновременное комплексное диффузионное насыщение бором, хромом и церием из самозащитной обмазки создавало непрерывный и плотный боридный слой толщиной 67,2 мкм. Поверхностная твердость данного слоя достигала 1754HV, что в 3,5 раза превышало твердость термообработанной стали AISI H13.

Покрытие стали ASTM L6 после испытаний на высокотемпературное окисление при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, показало более интенсивную коррозию по сравнению со сталью AISI H13 в силу того, что сталь AISI H13 имеет большее содержание легирующих элементов, в том числе кремний, который значительно повышает стойкость сталей к высокотемпературному окислению. Поверхность образца, подвергнутого комплексному насыщению бором, хромом и церием состояла из пассивиру-

ющего оксидного слоя, представляющего собой конгломераты тщательно связанных оксидных гранул, а также плотного и непрерывного защитного слоя Cr_2O_3 между оксидным и боридным слоями.

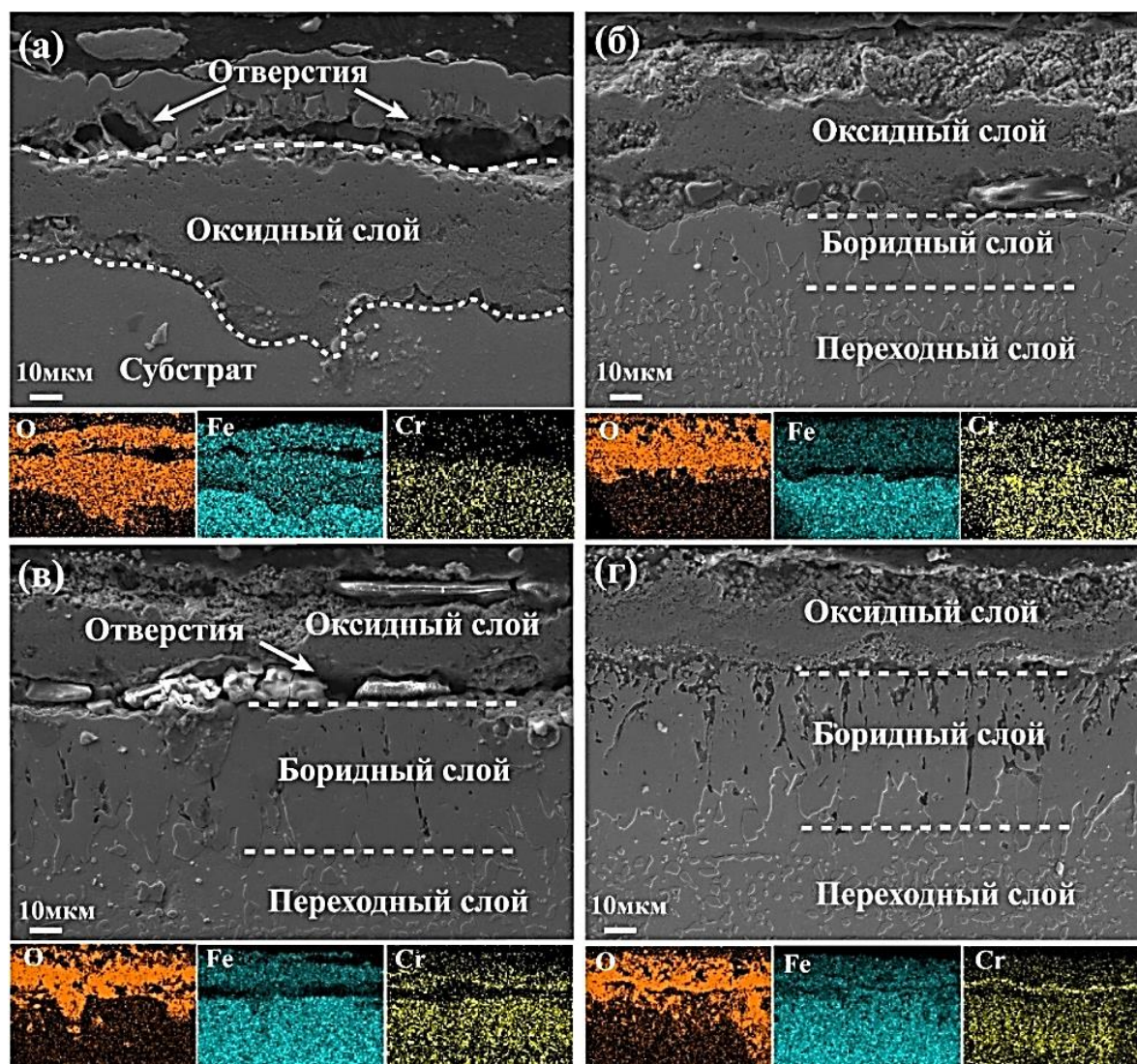
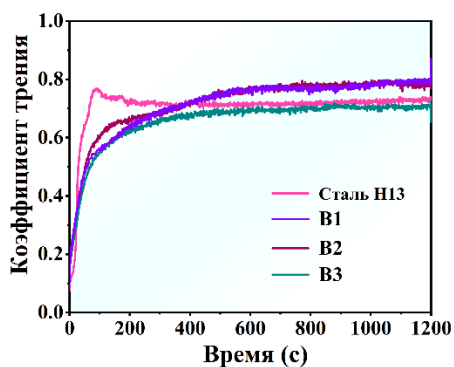


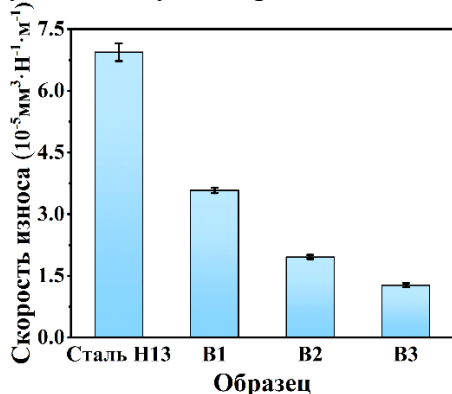
Рисунок 6 – Морфология поперечного сечения и изображения карт распределения элементов стали Н13 и борированных образцов, после окисления при 800 °С в течение 6 ч: (а) сталь Н13; (б) - борирование; в – борирование с церием; г – комплексное борирование с церием и хромом

Средневзвешенная величина окисления при этом составила 0,25 мг/см². Испытания на коррозионную стойкость в 15% растворе H_2SO_4 в течение 96 часов показали, что на поверхности комплексного диффузионного покрытия сформировался плотный пассивирующий оксидный слой. Скорость кислотной коррозии при этом на 86 % ниже по сравнению с сталью AISI Н13. При коррозии в 25% растворе NaOH боридный слой также проявлял низкую скорость коррозии и не обнаруживал коррозионных повреждений на его поверхности.

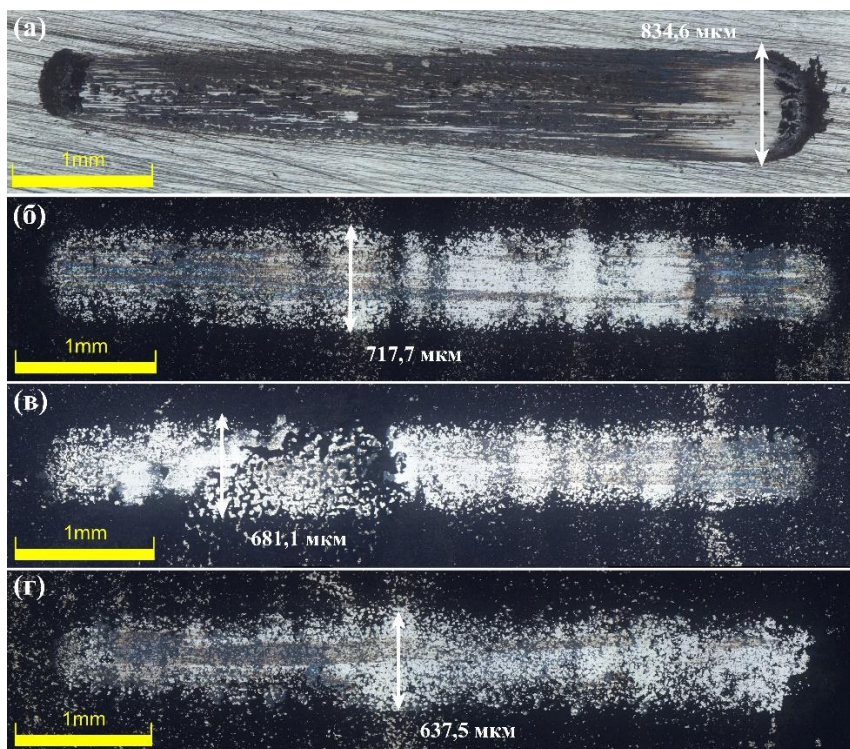
Комплексное диффузионное насыщение бором, хромом и церием значительно улучшило износостойкость стали AISI Н13, снижая скорость износа образцов на 82 % по сравнению с закаленной сталью AISI Н13. Результаты трибологических испытаний диффузионных покрытий представлены на рисунке 7.



Коэффициент трения образцов в условиях сухого трения



Скорость износа образцов в условиях сухого трения



Поверхность износа образцов: (а) сталь AISI Н13; (б) борирование (В1); (в) борирование с церием (В2); (г) борирование с церием и хромом (В3)

Рисунок 7 – Результаты трибологических испытаний комплексных диффузионных покрытий на основе бора

В пятой главе «Влияние способа охлаждения на структуру и свойства диффузионного слоя на горячештамповых сталях после комплексного насыщения бором, хромом и церием» приведены результаты исследования влияния способов охлаждения упрочненных образцов на свойства комплексных диффузионных покрытий (рисунок 8). Скорость охлаждения составляла: $V_{\text{охл}}=450 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ в случае охлаждения образцов воде; $V_{\text{охл}}=20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ при охлаждении на воздухе; $V_{\text{охл}}=0,08 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ – для охлаждения образцов вместе с печью.

Независимо от методов охлаждения, боридный слой состоит преимущественно из фаз FeB , Fe_2B , CrB и Cr_2B . При этом боридные слои образцов, охлажденных с печью, имели плотную и равномерную структуру, с медленным снижением твердости от боридного слоя к подложке, и хорошую адгезию. Образцы, охлажденные с печью, проявили хорошую износостойкость с наименьшей скоростью износа. На поверхности всех боридных слоев образовалась оксидная пленка из кремния и бора, что указывает на преобладание износа по окислительному механизму.

При высокотемпературной окислительной обработке при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, поверхностная оксидная пленка образца после охлаждения с промежуточной выдержкой при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, представляла собой крупные оксидные частицы, которые плотно покрывали его поверхность, образуя плотную оксидную пленку.

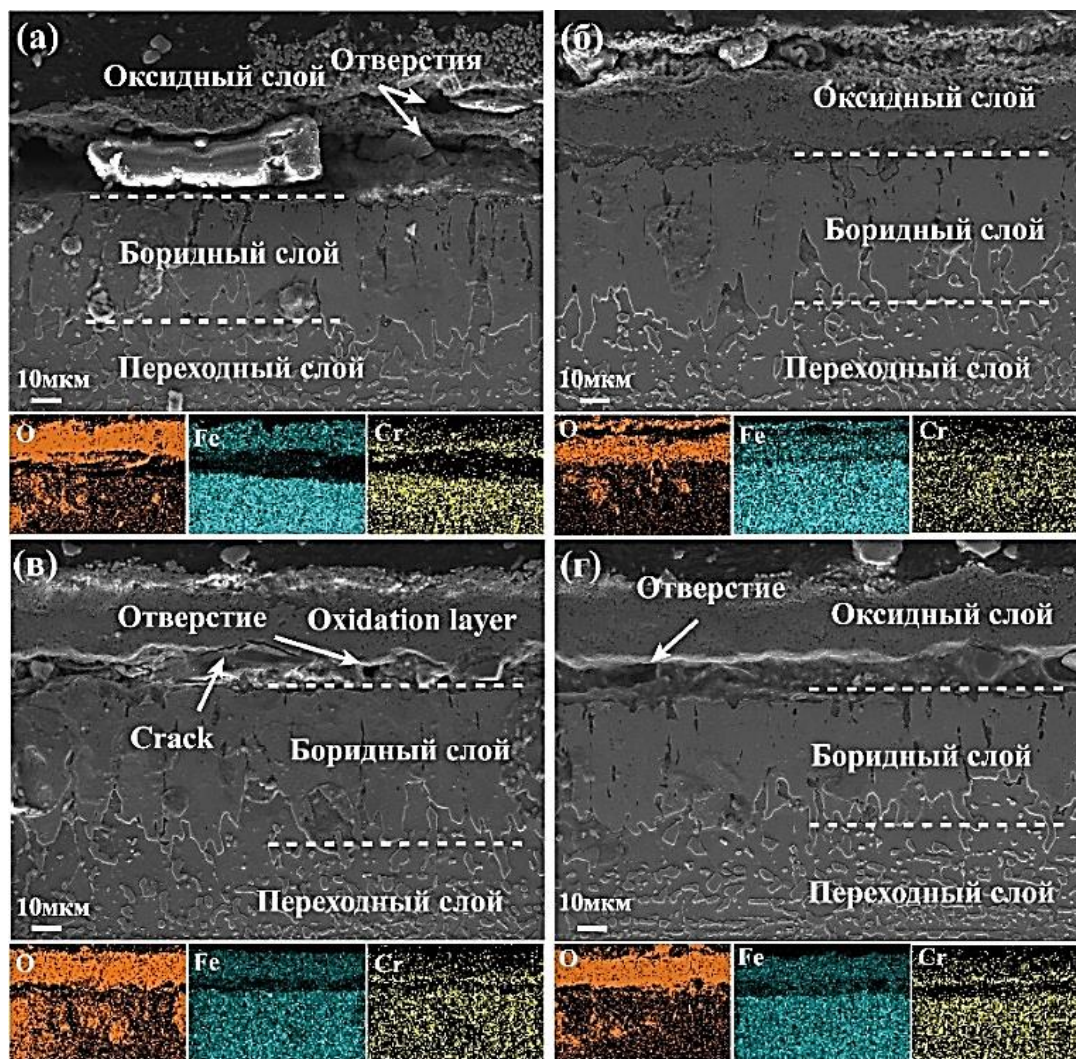


Рисунок 8 – Поперечная морфология и карты распределения элементов на поверхности борированных образцов, охлажденных после борирования различными методами: (а) охлаждение в воде ($V_{\text{охл}}=450 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$); (б) охлаждение с печью ($V_{\text{охл}}=0,08 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$); (в) охлаждение на спокойном воздухе ($V_{\text{охл}}=20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$); (г) охлаждение с печью ($V_{\text{охл}}=0,08 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$) с промежуточной выдержкой при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После чего все образцы подвергнуты высокотемпературному окислению при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6ч.

Основные результаты и выводы

1. В результате разработки состава насыщающей среды установлено, что оптимальным является состав: $70\% \text{ B}_4\text{C} + 5\% \text{ KBF}_4 + 10\% \text{ C} + 2\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 4\% \text{ CeO}_2 + 15\% \text{ бентонита}$, оптимальные технологические параметры борирования: время борирования 4 часа, температура – $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Толщина получаемого при этом диффузионного покрытия составляет 75 мкм , средняя твердость составляет 1750 HV .

2. Результаты исследований по влиянию добавок церия в борирующую смесь показали, что при увеличении содержания оксида церия с 2 до 4 масс. %, энергия активации диффузии бора уменьшается со $160,70$ до $143,94 \text{ кДж/моль}$ (на $10,4\%$), при дальнейшем увеличении содержания оксида церия до 6% , падение энергии активации диффузии уменьшается на $0,54\%$ – до $143,16 \text{ кДж/моль}$ по сравнению с содержанием оксида церия на уровне $4 \text{ масс. } \%$. Это свидетельствует о наибольшей эффективности при содержании оксида церия в насыщающей среде на уровне $4 \text{ масс. } \%$.

3. Установлены оптимальные концентрации содержания оксида церия в насыщающей среде для борирования на уровне 4 масс. % и оксида хрома – на уровне 2 масс. %. Реализация трехкомпонентного одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и церием из самозащитной обмазки привело к формированию на поверхности горячештамповых сталей типа 5ХНМ и AISI H13 плотного боридного слоя толщиной 67–75 мкм.

4. В ходе испытаний обнаружено, что трехкомпонентное насыщение бором совместно с хромом и церием, значительно повысило износостойкость в условиях абразивного износа в горячем состоянии: по сравнению с неупрочненной сталью износ уменьшился на 82%. После 6 часов окисления при 800 °С поверхность образца В3 состоит из плотной оксидной пленки, состоящей из плотных оксидных частиц, а также плотного и непрерывного защитного слоя Cr_2O_3 между оксидным слоем и боридным слоем. Скорость окисления в этом случае была минимальна и составила 0,25 мг/см², что на 71% меньше, чем у стали AISI H13, и соответственно на 41% и 33% меньше, чем у образцов с однокомпонентным борированием и борированием совместно с церием. Скорость коррозии в растворе серной кислоты снижается на 86%, в щелочных растворах слой также проявляет низкую скорость коррозии – на его поверхности не обнаружено заметных повреждений от коррозии.

5. Исследование влияния скорости охлаждения (скорость охлаждения 450 °С/с (WC), с печью (скорость охлаждения – 0,08 °С/с (FC), на воздухе (скорость охлаждения – 20 °С/с (AC), ступенчатое охлаждение со скоростью 0,08 °С/с и с промежуточной выдержкой при 500 °С в течение 2 часов (HFC)) на структуру диффузионных покрытий показало, что охлаждение в воде (образец WC) обеспечило наивысшую твердость слоя (1724 HV), но также привело к образованию трещин, пронизывающих слой. При печном охлаждении (образцы FC и HFC) слой был плотным и равномерным, с медленным падением твердости и сохранением хорошей адгезии к поверхности.

6. Под нагрузкой 10Н при сухом трении с шариками из Si_3N_4 образцы HFC и FC показали наиболее низкую скорость износа, на поверхности слоя насыщенного борирования образовалась оксидная пленка из кремния и бора, что свидетельствует о преобладании окислительного механизма износа. При высокотемпературном окислении при 800 °С плотная структура трехкомпонентного слоя насыщенного образца HFC эффективно снизили способность к окислению. Крупные оксидные частицы покрыли поверхность, образуя плотную и непрерывную оксидную пленку. В испытании на коррозию в растворе H_2SO_4 образец FC образовал плотную пассивирующую пленку FeSO_4 , его скорость коррозии самая низкая ($0,82 \times 10^{-2}$ мг·см⁻²·ч⁻¹). В испытании на коррозию в растворе NaOH все четыре группы образцов не проявили серьезной коррозии и показали относительно низкую скорость коррозии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ

1. Чжэн, Ц. Влияние диффузионного покрытия бор-хром-лантан на жаростойкость и износостойкость стали 4Х5МФ1С / Ц. Чжэн, М. А. Гурьев, С. Г. Иванов, Ш. Мэй, А. М.

Гурьев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2024. – № 3 (49). – С. 22-29. – URL: <https://vestnik.sibsiu.ru/index.php/vestnik/article/view/517>.

2. Гурьев, М.А. Влияние содержания углерода в стали на параметры диффузии бора и толщину диффузионного покрытия при борировании / М. А. Гурьев, С. Г. Иванов, Ц. Чжэн, Ш. Мэй, А. М. Гурьев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2024. – № 3 (49). – С. 30–36. – URL: <https://vestnik.sibsiu.ru/index.php/vestnik/article/view/518>.

3. Чжэн, Ц. Исследование влияния борирования с редкоземельными элементами на свойства штамповой стали H13 / Ц. Чжэн, Ш. Мэй, С. Чжи, А. М. Гурьев, Ф. Юй, Б. Д. Лыгденов, М. А. Гурьев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2022. – Т. 19, № 3. – С. 384–393. – URL: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm/article/view/239>.

4. Чжэн, Ц. Влияние редкоземельного $CeCl_3$ на микроструктуру и адгезию боридного слоя для стали AISI H13 / Ц. Чжэн, Ш. Мэй, С. Чжи, Я. Цзинюй, Х. Цзэкуй, А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, М. А. Гурьев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2023. – Т. 20, № 4. – С. 551–557. – URL: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm/article/view/628>.

5. Чжэн, Ц. Исследование влияния термодиффузионного борохромирования на структуру и свойства сталей AISI H12 и ASTM L6 / Ц. Чжэн, М. А. Гурьев, Ш. Мэй, А. М. Гурьев, Е. В. Черных // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2024. – Т. 21, № 2. – С. 212–219. – URL: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm/article/view/785>.

6. Гурьев, М.А. Морфология и изменение распределения карбидной фазы при термической обработке стали ШХ15 / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, С. А. Земляков, М. А. Гурьев, Е. В. Черных, Ц. Чжэн // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17, № 4. – С. 515–520. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_44341961_58133523.pdf.

Статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus

7. Zheng, Q. Tribological, oxidation and corrosion properties of ceramic coating on AISI H13 steel by rare earth-Cr composite boronizing / Q. Zheng, S. Mei, Z. Xiao, Z. Hu, Z. Chen, Q. Xu, A. Guryev, B. Lygdenov // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, Is. 6. – P. 8760–8776. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884223041111>.

8. Zheng, Q. Effect of cooling methods on the tribological, oxidation and corrosion properties of CeO_2 composite boronizing coatings on 4Cr5MoSiV1 steel / Q. Zheng, S. Mei, Z. Xiao, J. Yang, Z. Chen, Q. Xu, A. Guryev, B. Lygdenov // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 30. – P. 3807–3821. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785424008512>.

9. Zheng, Q. Preparation and performance of bicomponent polyacrylonitrile/polymethyl methacrylate lithium-ion battery separator by centrifugal spinning. / Q. Zheng, S. Mei, J. Chen, Z. Chen, Q. Xu, Z. Zhang, B. Zhang // *Polymer*. – 2024. – Vol. 307. – P. 127226. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386124005627>.

10. Mei, S. Ni-B-PTFE nanocomposite co-deposition on the surface of 2A12 aluminum alloy / S. Mei, J. Yang, Z. Hu, J. Chen, Q. Zheng, B. Lygdenov, A. Guryev // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, Is. 13. – P. 3294. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/17/13/3294>.

11. Mei, S. Compound Boronizing and Its Kinetics Analysis for H13 Steel with Rare Earth CeO₂ and Cr₂O₃ / S. Mei, Y. Zhang, Q. Zheng, Y. Fan, B. Lygdenov, A. Guryev // *Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 12. – 3636. – URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/12/7/3636>.

12. Mei, S. Preparation of a Ni-P-nanoPTFE Composite Coating on the Surface of GCr15 Steel for Spinning Rings via a Defoamer and Transition Layer and Its Wear and Corrosion Resistance / S. Mei, C. Zhou, Z. Hu, Z. Xiao, Q. Zheng, X. Chai. // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, Is. 12. – 4427. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/12/4427>.

13. Wang, P. Simultaneously enhanced strength and ductility in heterogeneous grain structured Ni₂₆Co₂₆Fe₂₅Cu₁₇Ti₆ high entropy alloy by introducing an appropriate amount of Y₂O₃ nanoparticles / P. Wang, P. Ren, X. Wu, X. Cheng, Z. Xu, T. Qi, Q. Zheng, S. Mei. // *Materials Science and Engineering A*. – 2022. – V. 858. – 144192. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509322015726>.

14. Guryev, A. M. Complex diffusion saturation of carbon steel 1045 with boron, chromium, titanium and silicon / A. M. Guryev, S. G. Ivanov, M. A. Guryev, S. Mei, Z. Quan // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 1100. – 012048. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1100/1/012048>.

15. Zhang, Y. Research on the technology of paste boronizing for H13 die steel / Y. Zhang, Q. Zheng, B. Lygdenov, A. Guryev, S. Mei // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 684. – 012007. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/684/1/012007>.

16. Guryev, A. M. Complex saturation of titanium alloys with boron, chromium and titanium / A. M. Guryev, M. A. Guryev, S. G. Ivanov, Z. Quan, S. Mei // *Solid State Phenomena* – 2019. – Vol. 298. – 32-37. – URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.298.32>.

Публикации в сборниках статей и трудов конференций

17. Лыгденов, Б. Д. Влияние содержания алюминия в обмазке на формирование диффузионного слоя при борировании стали H13 / Б. Д. Лыгденов, А. М. Гурьев, Ц. Чжен, В. И. Мосоров // *Ползуновский альманах*. – 2021. – № 3. – С. 51–54. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47307650_29087045.pdf.

18. Лыгденов, Б. Д. Некоторые аспекты формирования диффузионного слоя при комплексном борировании инструментальной стали / Б. Д. Лыгденов, А. М. Гурьев, Ц. Чжэн, Ж. В. Самаев, Е. А. Кошелева // *Ползуновский альманах*. – 2021. – № 3. – С. 67–71. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47307653_97511269.pdf.

19. Zheng, Q. Multi-component diffusion hardening technology on the surface of mechanical parts and tools based on boron carbide mixture / Q. Zheng, M. A. Guryev, A. M. Guryev, B. D. Lygdenov, S. Mei // *Grand Altai Research & Education*. – 2021. – № 1 (14). – С. 166–173. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46298270_66632821.pdf.

20. Lygdenov, B. D. Increasing the wear and corrosion resistance of steel parts by methods of complex boronizing and borovolframing / B. D. Lygdenov, M. A. Guryev, S. G. Ivanov, Q. Zheng, A. M. Guryev // *Grand Altai Research & Education*. – 2021. – № 2 (15). – С. 50–54. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47403164_89856545.pdf.

21. Ivanov, S. G. Influence of chemical composition of strengthened steel on structure and formation mechanism of boronized layer / S. G. Ivanov, A. M. Guryev, M. A. Guryev, Q.

Zheng, B. D. Lygdenov, S. Mei // Grand Altai Research & Education. – 2021. – № 1 (14). – С. 135–137. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46298261_44901864.pdf.

22. Guryev, M. A. Develop the composition and heat treatment method of high-strength steel to improve the wear resistance of the granite crusher / M. A. Guryev, Q. Zheng, A. M. Guryev, B. D. Lygdenov // Grand Altai Research & Education. – 2021. – № 1 (14). – С. 126–129. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46298259_21095864.pdf.

23. Lygdenov, B. D. Improving the technology of chemical-thermal treatment of tool steels / B. D. Lygdenov, A. M. Guryev, O. A. Vlasova, Q. Zheng, S. Mei // Grand Altai Research & Education. – 2022. – № 1 (17). – С. 79–82. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_49193482_56610543.pdf.

24. Jinyu, Y. Research on the preparation of Ni-P plating and its friction performance / Y. Jinyu, X. Zhi, H. Zekui, Q. Zheng, S. Mei, A. Guryev // Grand Altai Research & Education. – 2022. – № 2 (18). – С. 77–81. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_50121701_30829751.pdf.

25. Mei, S. Experimental research on rare earth self-protecting pasty boronizing process for H13 steel / S. Mei, Q. Zheng, Y. Zhang, Z. Wang, B. Lygdenov, A. Guryev // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах : сб. тезисов XVI междунар. школы-семинара, 07–12 сент. 2020 г. / ред. М. Д. Старостенков. – Барнаул : АлтГТУ им И. И. Ползунова, 2020. – С. 98–101. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_43774221_39026925.pdf.

26. Lygdenov, B. Phase structure and properties of the diffusion layer on medium-carbon steel when boring with amorphous boron / B. Lygdenov, S. Mei, I. Garmaeva, Q. Zheng, Y. Zhang, A. Guriev // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах : сб. тез. XVI междунар. школы-семинара, 07–12 сент. 2020 г. / ред. М. Д. Старостенков. – Барнаул : АлтГТУ им. И. И. Ползунова, 2020. – С. 92–95. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_43774217_50248086.pdf.

Подписано в печать «13» ноября 2024 г. Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офисная.

Печать цифровая. Усл.печ.л. 1,16 Уч.изд.л. 1,29 Тираж 100 экз. Заказ № 211

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, г. Барнаул, пр-т. Ленина, 46