

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию

Дьякова Ильи Геннадьевича «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения стальных и титановых сплавов азотом и углеродом», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

### **1. Актуальность темы диссертационного исследования**

Диссертационная работа И.Г. Дьякова безусловна актуальна, поскольку посвящена изучению механизма, а также разработке теоретических основ процесса диффузионного насыщения сталей и титановых сплавов при анодном электролитно-плазменном процессе.

Электролитно-плазменные процессы привлекают значительное внимание исследователей многих стран благодаря новым технологическим возможностям. Микродуговое оксидирование и электролитно-плазменное полирование уже получили широкое распространение в современном производстве. Анодные процессы, основанные на растворении металла, позволяют выполнять не только полирование, но и очистку поверхностей от разнообразных загрязнений или травление с формированием нанопористых структур. Другая группа анодных процессов базируется на поверхностной модификации металлов и сплавов с изменением их состава. К ним относятся электрохимическое оксидирование, создающее тонкие барьерные пленки и относительно толстые оксидные пленки, а также микродуговое оксидирование, при котором формируются анодные слои под действием электрических разрядов. Перспективным направлением можно считать анодное электролитно-плазменное насыщение (АЭПН) металлов и сплавов азотом, углеродом или бором, сочетающее возможности поверхностного упрочнения, полирования и создания защитных покрытий. Предварительный анализ возможностей АЭПН показывает следующие преимущества данного метода: – высокая скорость обработки, позволяющая снизить продолжительность операции до нескольких минут; – возможность сочетания диффузионного насыщения с закалкой без повторного нагрева; – отсутствует необходимость предварительной подготовки поверхности перед обработкой; – возможна обработка изделий с заусенцами, удаляемыми в процессе обработки; – удобство выполнения локальной обработки погружением в электролит рабочей поверхности или подачей на нее струи электролита; – относительно глубокая модификация поверхности по сравнению с микродуговым оксидированием или нанесением гальванических покрытий; – отсутствие токсичных материалов или дорогостоящего оборудования. В настоящее время электролитно-плазменные технологии интенсивно изучаются во многих научных и производственных коллективах, что свидетельствует об актуальности исследований и востребованности их результатов промышленностью. К ним относятся Московский авиационный институт, Московский институт стали и сплавов,

Уфимский государственный авиационнотехнический университет, ООО НПФ «САНА-ТЕК», Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Дальневосточный федеральный университет, Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Институт металлофизики Уральского отделения РАН, Институт физики прочности и материаловедения РАН, Институт прикладной физики Республики Молдова, Приднестровский государственный университет, Beijing Normal University (Китай), Korea Institute of Materials Science (Юж. Корея), Tarbiat Modares University (Иран), Silesian University of Technology (Польша), University of Manchester (Великобритания), Harbin Institute of Technology (Китай), Gebze Institute of Technology (Турция), Sakarya University (Турция), Université de Lorraine (Франция), University of Belgrade (Сербия), Institut Jean Lamour (Франция) и другие. Широкое внедрение данной технологии в промышленность сдерживается некоторыми пробелами в теоретических основах электролитно-плазменного насыщения металлических материалов и отсутствием стандартов оборудования для реализации метода. Известные результаты носят отрывочный характер, не имеют должного научного обоснования, режимы обработки и составы электролитов найдены эмпирическим путем и нуждаются в систематизации.

## **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе**

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнений, поскольку содержит:

1. Закономерности формирования модифицированных слоев в сталях и сплавах на основе титана при электролитно-плазменных процессах азотирования, цементации и нитроцементации.

2. Электрохимические особенности диффузионного насыщения в парогазовой фазе с наложением процессов окисления и анодного растворения обрабатываемой детали.

3. Взаимосвязь структурных характеристик модифицированных сплавов с их свойствами, включая микротвердость, шероховатость и коррозионную стойкость.

4. Теоретически обоснованное и экспериментально подтвержденное повышение износостойкости сталей и сплавов на основе титана за счет их поверхностного упрочнения, снижения шероховатости и улучшения прирабатываемости модифицированного слоя.

5. Технологические процессы электролитно-плазменной модификации стальных и титановых сплавов для повышения их коррозионной стойкости и износостойкости.

Общие выводы по диссертации доказывают положения, выносимые на защиту.

В первом выводе работы выяснены основные закономерности образования упрочненных слоев после диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом. Показано, что распределение диффундирующих элементов

в модифицированном слое определяется совокупностью процессов окисления поверхности парами воды и анионами электролита, анодным растворением металла и диффузией азота и/или углерода. Толщина оксидного слоя зависит от температуры обработки и концентрации активных компонентов электролита, что подтверждает участие высокотемпературного окисления в парах воды и электрохимических реакций с анионами электролита, эмитированными в парогазовую оболочку. Выполнена оценка влияния параметров нагрева на скорость электрохимического растворения и высокотемпературное окисление поверхности образца. Установлено, что при увеличении концентрации хлорида аммония растет доля процесса электрохимического растворения. Повышение температуры нагрева способствует увеличению доли высокотемпературного окисления в большей степени и ускорению растворения железа в меньшей степени. Показано, что процесс формирования оксидного слоя может быть описан в рамках модели высокотемпературного окисления при наличии растворения поверхности, что приводит к изменению соотношения фаз оксидов железа в слое. Показано, что добавление в раствор на основе хлорида аммония глицерина приводит к интенсификации процессов растворения, что связано с восстановлением окисленной поверхности образца продуктами разложения глицерина. Установлено, что повышение концентрации хлорида аммония приводит в растворах с добавлением УСК приводит к интенсификации процессов растворения и, как следствие, снижению толщины цементованного слоя.

Во втором выводе работы на основе анализа распределения углерода в поверхностном слое образцов из малоуглеродистой стали после из анодной цементации определены углеродные потенциалы электролитов, содержащих ацетон, глицерин, сахарозу и этиленгликоль. Показана возможность управления толщиной цементованного слоя в процессе анодного электролитного нагрева изменением состава электролита и режимов науглероживания. Использование ацетона, глицерина, сахарозы и этиленгликоля в качестве углеродсодержащих компонентов электролита для анодной цементации стальных изделий позволяет обеспечить углеродные потенциалы насыщающих атмосфер от 0,9 до 0,6 %. Это дает возможность улучшить характеристики малоуглеродистых сталей: сформировать в ходе закалки мартенситный слой толщиной от 80 до 160 мкм (за 10 мин обработки) и повысить условный предел прочности от  $420 \pm 20$  до  $930 \pm 50$  МПа. Наибольшее значение толщины мартенситного слоя после цементации стали 20 с последующей закалкой наблюдается при концентрации углеродсодержащих компонентов 2 % (масс). При концентрациях углеродсодержащих компонентов менее 2 % наблюдается уменьшение толщины слоя из-за снижения насыщающей способности электролитов. При концентрациях выше 2 % происходит снижение тока, определяющего интенсивность анодного растворения, вследствие чего уменьшается толщина цементованного слоя. Установлено, что повышение износостойкости малоуглеродистых сталей связано как с повышением микротвердости поверхностного слоя, так и с образованием остаточного аустенита, обеспечивающего лучшую прирабатываемость поверхности.

В третьем выводе работы установлено, что структура поверхностного

слоя конструкционных сталей после их электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом содержит оксиды железа в наружном слое, мартенсит с нитридами или карбонитридами железа и твердый раствор насыщающих компонентов в железе. Подтверждена тормозящая роль оксидного слоя и возможность уменьшения его толщины интенсификацией анодного растворения. Показана возможность реализации поверхностной закалки управлением толщиной мартенситного слоя, который образуется только в области проникновения азота, понижающего температуру аустенитизации. Установлено влияние концентраций компонентов электролита, температуры и продолжительности обработки на структурные характеристики модифицированных слоев, включая их микротвердость и шероховатость. На основе предложенных феноменологических моделей определены прямые и перекрестные коэффициенты диффузии азота и углерода, подтверждающие взаимодействие потоков диффундирующих атомов. С повышением температуры насыщения наблюдается дополнительное ускорение диффузии углерода за счет азота, в соответствии с этим коэффициент, описывающий влияние диффузии азота на диффузию углерода, имеет положительный знак.

В четвертом выводе работы предложены составы электролитов и режимы АЭПН, позволяющие повысить коррозионную стойкость конструкционных сталей в растворах сульфата натрия. Показано, что плотность тока коррозии стали 20 в децинормальном растворе сульфата натрия может быть снижена в 20 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 800 – 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, от 8 до 12 % глицерина и 10 % нитрата аммония. Установлено, что коррозионная стойкость образцов из конструкционных сталей после их АЭПН определяется защитным действием наружного оксидного слоя и содержанием нитридов железа в зоне соединений.

В пятом выводе работы показано, что аналогия между классическим электролизом и анодным электролитным нагревом может быть использована для качественного объяснения электрохимических закономерностей растворения железа на аноде. Преимущественное накопление железа в нерастворимых формах делает возможным регенерацию промышленных электролитов при помощи декантации. Установлено, что в интервале времени работы электролита до 60 мин основным фактором старения электролита является накопление растворенного с поверхности анода железа. Уменьшение концентраций ионов аммония и хлора не влияет на теплофизические параметры обработки. Ион хлора обеспечивает перенос заряда от оболочки к аноду, совершая замкнутый цикл электрохимических реакций. Его удаление из раствора осуществляется рекомбинацией с ионами аммония с последующей эвакуацией хлорида аммония из зоны нагрева.

В шестом выводе работы предложены составы электролитов и режимы АЭПН, позволяющие повысить износостойкость конструкционных сталей в условиях сухого и гидродинамического трения. Показано, что массовый износ стали 20 может быть снижен в 7 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, 10 % нитрата аммония и 8 % глицерина. Показано, что массовый износ стали 12Х18Н10Т может быть снижен в 20 раз с помощью ее

нитроцементации при температуре 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония, 15 % карбамида. Установлено, что повышение износостойкости объясняется комплексным влиянием снижения шероховатости поверхности, повышением ее микротвердости, улучшением прирабатываемости и удержанием смазки пористым оксидным слоем.

В седьмом выводе работы установлено, что АЭПН титановых сплавов приводит к образованию наружного оксидного слоя, содержащего рутил, и твердого раствора азота и углерода в титане. При напряжениях обработки до 210 В и содержании хлорида аммония 10 % растворение титана преобладает над его окислением, т.е. наблюдается убыль массы образца. При увеличении напряжения до 260 В или повышении концентрации хлорида аммония до 15 % имеет место прирост массы, что говорит о доминировании окисления в процессе обработки при увеличении температуры образца. Обнаружена также нелинейная зависимость убыли массы от времени, что может свидетельствовать об отслоении части оксидного слоя в процессе обработки. Показано положительное влияние оксидного слоя на электрохимическое поведение титанового сплава ВТ1-0 в растворе Рингера после электролитно-плазменной обработки. Установлена зависимость плотности тока коррозии от толщины оксидного слоя, которая определяется температурой и продолжительностью обработки, а также условиями охлаждения обрабатываемого образца.

В восьмом выводе работы предложено теоретическое описание теплообмена при АЭПН, отличающееся от известных моделей учетом рассеивания тепла в окружающую среду через выступающую из электролита часть образца. Результаты расчета качественно объясняют характер вольт-амперных и вольт-температурных характеристик (на восходящей ветви), зависимость толщины ПГО от параметров процесса и роль интенсивности обтекания образца электролитом. Выявлены критерии подобия параметров процесса, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в оболочке, и отношение плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод. Обнаружено уменьшение средней плотности тока при увеличении глубины погружения детали в электролит, объясняемое неоднородным распределением тока по поверхности детали. Рассчитан профиль анодной парогазовой оболочки при нагреве вертикального цилиндрического образца. Обнаружено расширение оболочки при повышении напряжения нагрева и увеличении длины образца. Обнаружено снижение доли.

В девятом выводе работы разработан технологический процесс повышения коррозионной стойкости и износостойкости конструкционных сталей и титановых сплавов с помощью их анодного электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом с последующей закалкой в том же электролите. Подготовлены рекомендации для совершенствования установок электролитно-плазменной обработки с целью стабилизации условий и повышения равномерности модификации деталей по их поверхности.

### **3. Научная новизна и достоверность**

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработаны и обобщены научные представления о процессах, сопровождающих анодное диффузионное насыщение металлов и сплавов азотом и углеродом. Установлено, что диффузия указанных элементов замедляется оксидами железа, которые образуются при высокотемпературном окислении сталей в парах воды при участии анионов электролита, эмитируемых в парогазовую оболочку. Показано, что толщина оксидного слоя с наноразмерными порами определяется составом электролита, компоненты которого ответственны не только за окисление, но и за анодное растворение детали, уменьшающее толщину оксидного слоя. Предложены реакции окисления железа и его анодного растворения.

2. Показано, что толщиной нитридно-мартенситного слоя, который образуется в зоне проникновения азота, снижающего температуру аустенитизации, можно управлять варьированием состава электролита и режимов обработки. Обосновано влияние концентраций компонентов электролитов, температуры и продолжительности обработки на структурные характеристики слоя, его микротвердость и шероховатость, объясняемое конкуренцией процессов окисления и анодного растворения. Установлено, что скорость растворения сталей при всех температурах превышает скорость образования оксидов железа, что приводит к уменьшению массы обрабатываемой детали в пределах десятков миллиграммов.

3. Выполненные оценки коэффициента диффузии углерода при цементации малоуглеродистых сталей показали, что скорость диффузии углерода снижается образующимися в слое оксидами железа по сравнению с процессами цементации в газовой атмосфере или в твердом карбюризаторе. Тем не менее, продолжительность анодной цементации существенно снижается за счет быстрой адсорбции монооксида углерода и углеводородов, непрерывно образующихся в парогазовой среде.

4. Предложена модель расчета собственных и перекрестных коэффициентов одновременной диффузии азота и углерода, подтверждающая повышение термодинамической активности углерода в аустените под влиянием азота.

5. Предложено теоретическое описание теплообмена при АЭПН, позволяющее объяснить характер вольт-амперных и вольт-температурных характеристик (на восходящей ветви) зависимостью толщины парогазовой оболочки от параметров процесса, включая интенсивность обтекания образца электролитом. Впервые выявлены критерии подобия параметров процесса, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в оболочке, и отношение плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод.

6. Установлено, что повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью электролитно-плазменного азотирования, цементации и нитроцементации достигается сочетанием наружного слоя, обладающего хорошей прирабатываемостью за счет оксидов железа и остаточного аустенита, и твердого мартенситного подслоя. Указанная структура позволяет локализовать пластическую деформацию в относительно тонком наружном

слое и обеспечить снижения коэффициента трения и интенсивность изнашивания в изученных условиях.

7. Установлено, что коррозионная стойкость образцов из конструкционных сталей после их анодного насыщения азотом и углеродом определяется защитным действием наружного оксидного слоя и содержанием нитридов железа в зоне соединений. Показано, что скорость коррозии образцов после нитроцементации снижается почти в 5 раз при испытаниях в децинормальном растворе сульфата натрия.

8. Изучено влияние режимов анодной цементации и нитроцементации на фазовый состав и свойства поверхностного слоя титановых сплавов. Выявлено положительное влияние оксидного слоя, содержащего рутил  $TiO_2$ , на трибологические свойства титановых сплавов ВТ1-0, ВТ2-0 и ВТ6 при их анодной цементации и нитроцементации. Установлены зависимости массового износа и установившегося коэффициента трения от параметров анодного насыщения. Показано, что образующийся оксидный слой приводит к изменению износа с микрорезания на пластическое оттеснение.

9. Изучена динамика изменения составов электролитов в процессе их эксплуатации. Установлено, что основными факторами выработки электролита являются испарение летучих компонентов, их термическое разложение и накопление продуктов анодного растворения обрабатываемых изделий. Выяснено, что ионы хлора, обеспечивающие перенос заряда от оболочки к аноду, совершают замкнутый цикл электрохимических реакций. Изменение рН электролита отражает процессы, связанные с накоплением в растворе ионов водорода, железа и удалением ионов аммония.

Практическая значимость состоит в следующем:

1. Созданы технологические основы для реализации электролитноплазменных процессов азотирования, цементации и нитроцементации, включая режимы обработки, составы электролитов, для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости ряда конструкционных и инструментальных сталей, а также титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ22 (патент РФ 2 572 663).

2. Указанные процессы диффузионного насыщения позволяют увеличить микротвердость сталей до 900 НV, снизить их поверхностную шероховатость по параметру Ra от 1 мкм до 0,2 мкм и уменьшить интенсивность изнашивания в 5 раз в условиях сухого трения и в 40 раз для трения со смазкой.

3. Разработана и создана установка анодного электролитно-плазменного нагрева, применяемая в лаборатории электролитно-плазменных методов обработки металлов Костромского государственного университета.

4. Разработанная технология электролитно-плазменной цементации нитепроводников была испытана в СКБ текстильного машиностроения (Кострома), партия обработанных деталей установлена на прядильную машину ПМ-88-Л8 Вологодского льнокомбината, что подтверждено соответствующим патентом.

5. Разработанная технология электролитно-плазменной нитроцементации была опробована при изготовлении резьбовых соединений, опытная партия

которых была использована при производстве автомобильных шторок в ИП Григорьев Д.Л., что подтверждено соответствующим актом.

6. Результаты работы используются в учебном процессе Костромского университета для подготовки бакалавров по направлению 03.03.02 «Физика» в курсе «Электролитно-плазменная модификация металлов», магистров по направлению 03.03.02 «Физика конденсированного состояния» в курсе «Современные проблемы электролитно-плазменной модификации металлов» и аспирантов по направлению

#### **4. Оценка содержания работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, выводов по работе, библиографического списка из 249 наименований и приложений. Работа изложена на 403 страницах, содержит 235 рисунка и 30 таблиц.

Автореферат диссертации представлен на 47 страницах и включает в себя общую характеристику работы, содержание работы, основные результаты работы и список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации.

В первой главе представлен анализ вопросов современного состояния и подходов к исследованиям анодного электролитно-плазменного насыщения сталей и сплавов на основе железа и титана.

Во второй главе приведены экспериментальное оборудование и методы исследования.

В третьей главе описаны особенности процессов на поверхности раздела анод – парогазовая оболочка.

В четвертой главе представлены структурные и кинетические особенности анодной электролитноплазменной цементации.

В пятой главе представлены особенности и результаты анодных электролитно-плазменных процессов азотирования и нитроцементации.

В шестой главе представлены особенности электролитно-плазменной обработки титановых сплавов.

В седьмой главе представлены теплофизические особенности анодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения.

В восьмой главе содержатся технологические рекомендации по использованию оборудования для анодного электролитно-плазменного нагрева, а также составы электролитов, условия погружения и режимы обработки на примере конкретных деталей, позволяющие повысить их ресурс.

#### **Замечания по работе:**

1. В названии диссертации было бы более правильно с точки зрения терминологии, принятой в металловедении, написать вместо «... стальных и титановых сплавов» - «... железоуглеродистых и титановых сплавов», поскольку стали и есть сплавы на основе железа.

2. В работе было бы целесообразно подробно рассмотреть особенности адгезионных процессов в условиях электролитно-плазменного насыщения металла диффундирующими элементами, когда адгезия происходит при



интенсивном массовом переносе ионов металла с поверхности анода. Раскрытие механизма адгезии углерода, азота и других элементов в таких условиях, когда поверхность насыщаемого металла нестабильна не стабильна (растворяется), могло бы внести заметный вклад в металловедческую науку.

3. В диссертации не проведена оптимизация составов электролитов, предназначенных для насыщения металлических материалов азотом и углеродом, например, по критерию скорости роста диффузионных слоев или по другим критериям. Такая оптимизация была бы полезна с точки зрения практического использования предлагаемого метода химико-термической обработки.

4. Выводы по седьмой главе не достаточно информативны и не отражают технологического применения электролитно-плазменного нагрева, заявленного в названии главы.

5. В диссертации не приведены перспективы использования анодного электролитно-плазменного упрочнения деталей в машиностроении или других отраслях промышленности, что затрудняет оценку эффективности разработанного метода.

6. В качестве замечаний по оформлению диссертации следует указать на большое количество сокращений в тексте (ЭПЦ, ПГО, ЭПН, АЭПН, АЭПЦ, АЭПЦН, МДО, ЭПО и др.), что затрудняет чтение и анализ текста диссертации.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки выполненной работы.

## **5. Заключение**

В целом диссертационная работа «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения стальных и титановых сплавов азотом и углеродом» является завершенной, хорошо оформленной, отличается достаточно глубокой проработкой и анализом теоретического и экспериментального материала, имеются необходимые иллюстрации и таблицы, комментирующие полученные автором результаты исследований.

На используемые заимствованные материалы приведены необходимые ссылки. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты. Автореферат диссертации отражает основное содержание работы.

На основании выше изложенного, считаю, что диссертация Дьякова Ильи Геннадьевича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, заключающаяся в исследовании физико-химического механизма диффузионного насыщения металлов в условиях плазменного электролиза, имеющая важное значение для повышения коррозионной стойкости и износостойкости сталей и титановых сплавов, а также изложены новые научно обоснованные технологические решения модификации этих сплавов, внедрение которых вносит значительный вклад в металловедение сплавов и развитие страны в целом.

Диссертационная работа «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения стальных и титановых сплавов азотом и углеродом» соответствует требованиям п. 9...11, 13, 14 «Положение о порядке присуждения учёных степеней» Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 01.10.2018 г.), а ее автор, Дьяков Илья Геннадьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент Иван Колмыков Валерий Иванович

Ученая степень Доктор технических наук

Ученое звание Профессор

Шифр специальности, по которой защищена диссертация 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Основное место работы (полное наименование организации) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

Наименование структурного подразделения Кафедра технологии материалов и транспорта

Должность Профессор

Почтовый адрес 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94  
Адрес электронной почты atsip@list.ru

Телефон 8(915)514-70-91



Подпись В.И. Колмыкова  
Полностью  
доверяю  
специалист по Радам  
И.И. Черевка  
05.10.2021 г.