

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Гвоздева Александра Евгеньевича на диссертационную работу Дьякова Ильи Геннадьевича на тему «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения стальных и титановых сплавов азотом и углеродом», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1 – **Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов**

Актуальность темы исследования

Докторская диссертационная работа выполнена по приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники РФ в части рационального природопользования, ресурсосбережения и энергоэффективности и поддержана выполнением грантов РФФИ, РНФ и государственных заданий.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, базируется на исследовании фундаментальных представлений о анодном электролитно-плазменном насыщении сталей различного химического состава и титановых сплавов легирующими элементами внедрения – азотом и углеродом и закономерностях формирования структур в обрабатываемых металлических сплавах, подтверждается корректностью поставленных задач, принятой методологией исследования, включающей в себя апробированные методики и методы современного металловедения, математического моделирования, статистической обработки результатов экспериментов с использованием информационных технологий.

Обоснованность и достоверность научных положений подтверждается также их обсуждением на более чем 40 отечественных и международных научно-технических конференциях и семинарах.

Новизна научных результатов подтверждена их опубликованием в 120 научных изданиях в числе которых монография, учебник, 12 статей в центральной отечественной рецензируемой печати, входящих в перечень ВАК РФ, 12 статей в рецензируемых журналах, изданных за рубежом, один патент на изобретение, который имеет международный приоритет и международную новизну. На основании проведенных научных исследований диссертантом сформулированы девять выводов.

Первый вывод раскрывает основные структурные закономерности образования упроченных слоев в результате диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом. В частности, установлено, что распределение диффундирующих элементов в модифицированном слое определяется совокупностью процессов окисления металлической поверхности парами воды и анионами электролита, анодным растворением металла и диффузионной подвижностью азота и/или углерода.

Выявлено, что толщина оксидного слоя зависит от температуры анодной электролитно-плазменной обработки и концентрации активных компонентов электролита, что обеспечивает высокотемпературное окисление поверхностных слоев деталей в парах воды и протекание электрохимических реакций с анионами электролита, перешедшими в парогазовую оболочку. Проведена количественная оценка направления влияния параметров нагрева на скорость электрохимического растворения и высокотемпературное окисление поверхности металлических образцов.

Автором установлено, что при возрастании концентрации хлорида аммония доля процесса электрохимического растворения возрастает. Увеличение температуры нагрева при этом способствует увеличению доли высокотемпературного окисления. Автором обосновано, что процесс формирования оксидного слоя может быть описан в рамках модели высокотемпературного окисления при протекании процесса растворения металлической поверхности. Показано, что добавление в раствор на основе хлорида аммония глицерина приводит к интенсификации процессов растворения, что связано с восстановлением окисленной поверхности металлического образца продуктами разложения глицерина. Автор показал, что повышение концентрации хлорида аммония в растворах с добавлением углеродсодержащих компонентов приводит к интенсификации процессов растворения и к снижению толщины цементованного слоя в сталях.

Второй вывод посвящен процессам анодного науглероживания малоуглеродистых металлических сплавов на основе железа. Автор установил возможность управления толщиной цементованного слоя в процессе анодного электролитного нагрева за счет изменения состава электролита и режимов науглероживания. Выявлено, что использование в качестве углеродсодержащих компонентов глицерина, ацетона, сахарозы и этиленгликоля для анодной цементации стальных изделий позволяет обеспечить углеродные потенциалы насыщающих атмосфер от 0,6 до 0,9%. Это позволяет повысить характеристики механических прочностных свойств и повысить условный предел прочности с 420 до 930 МПа за счет сформированного в ходе закалки пересыщенного твердого раствора внедрения углерода в кристаллическую решетку ОЦК α железа (за 10 минут обработки) – мартенситного слоя толщиной от 80 до 160 мкм. Автором установлено, что наибольшее значение толщины мартенситного слоя после цементации стали марки 20 с последующей закалкой наблюдается при концентрации углеродсодержащих компонентов 2% (масс). Установлены направления формирования цементованного слоя при концентрациях углеродсодержащих компонентов при концентрациях 2% и более 2%. Показано, что при содержании углеродсодержащих компонентов менее 2% наблюдается уменьшение толщины слоя из-за снижения насыщающей способности электролитов, а при концентрациях выше 2% толщина цементованного слоя также уменьшается из-за уменьшения тока, определяющего интенсивность анодного растворения. Во втором выводе автор устанавливает, что повышение износостойкости малоуглеродистых сталей связано с увеличением микротвердости поверхностного слоя, а также и с образованием остаточного аустенита в структуре стальных изделий, который способствует повышению ударной вязкости и обеспечивает лучшую прирабатываемость контактной поверхности при фрикционных взаимодействиях.

В третьем выводе автор рассматривает структурное строение поверхностных слоев конструкционных сталей после их электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом. Установлено, что структура поверхностного слоя конструкционных сталей содержит следующие фазы: оксиды железа, мартенсит с нитридами или карбонитридами железа и твердый раствор насыщающих компонентов в железе. Показана тормозящая роль оксидного слоя и отмечается возможность уменьшения его толщины за счет интенсификации процесса анодного растворения. Показана возможность реализации поверхностной закалки при электронно-плазменной обработке сталей и титановых сплавов без дополнительного нагрева.

Выявлено влияние концентраций компонентов электролита, а также температуры и времени электролитно-плазменной обработки на структурные

характеристики модифицированных слоев и их микротвердость и шероховатость.

Выполненное автором моделирование процессов диффузии азота и углерода с использованием метода ядерного обратного рассеяния протонов позволило учесть перекрестные эффекты взаимодействия азота и углерода и установить, что с повышением температуры насыщения происходит дополнительное ускорение диффузии углерода, а диффузия азота при этом подавляется.

В четвертом выводе отмечается, что автором на основании проведенных научных исследований предложены составы электролитов и режимы анодного электролитно-плазменного насыщения сталей азотом и углеродом, позволившие повысить коррозионную стойкость металлических конструкционных сплавов на основе железа. Показано, что плотность тока коррозии стали марки 20 в децинормальном растворе сульфата натрия может быть снижена в 20 раз с помощью ее нитроцементации при температуре 800-850°C в течение 5 минут в электролите, содержащем 10% хлорид аммония, от 8 до 12% глицерина и 10% нитрата аммония. Установлены причины возрастания коррозионной стойкости после АЭПН, которые связаны с защитным действием наружного оксидного слоя и содержанием нитридов железа.

Пятый вывод посвящен электрохимическим закономерностям растворения железа как металла растворителя в твердых растворах внедрения и замещения в сталях. В результате проведенных экспериментов и анализа работы электролитов в течение 1 часа установлено, что основным фактором старения электролита и снижения его работоспособности является накопление растворенного с поверхности анода железа. Показано также, что снижение концентраций ионов аммония и хлора не влияет на теплофизические параметры обработки.

В шестом выводе автором представлены и обсуждаются составы электролитов, позволяющие повышать износостойкость конструкционных сталей в условиях сухого и гидродинамического трения. По результатам проведенных экспериментальных исследований показано, что массовый износ стали 20 может быть снижен в 7 раз за счет ее химико-термической обработки – цементации при температуре 850°C в течение 5 минут в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 10% нитрата аммония и 8% глицерина. Выявлено также, что массовый износ стали 12Х18Н10Т может быть снижен в 20 раз с помощью нитроцементации при температуре 850°C в течение 5 минут в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 15% карбамида. Установлено, что основными причинами повышения износостойкости сталей является снижение шероховатости поверхности, увеличение ее микротвердости, улучшение прирабатываемости и удержание смазки оксидным пористым слоем.

В седьмом выводе показано, что анодная электролитно-плазменная обработка, связанная с насыщением титановых сплавов азотом и углеродом, приводит к образованию наружного оксидного слоя, содержащего рутил и твердого раствора азота и углерода в титане.

Установлено, что при электрическом напряжении обработки до 210 В и содержании хлорида аммония 10% растворение титана преобладает над его окислением и наблюдается уменьшение массы образца. Если же увеличить напряжение до 260 В или повысить концентрацию хлорида аммония до 15%, то произойдет увеличение массы образца, что свидетельствует о преобладании процесса окисления в образце титанового сплава.

В восьмом выводе автор дает развитие теории теплообмена при процессах АЭПН за счет учета доли теплового потока в общем теплообмене и переходе тепловой

энергии за счет рассеивания тепла в окружающую среду через выступающую из электролита часть образца. Полученные результаты расчетов позволили выполнить качественные оценки вольтамперных и вольт-температурных характеристик (на восходящей ветви), установить зависимость толщины парогазовой оболочки от параметров процесса АЭПН и выявить роль интенсивности обтекания образца электролитом. Автором разработаны критерии подобия параметров процесса АЭПН, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в оболочке и отклонение плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образце - аноде. В результате проведенных работ установлено уменьшение средней плотности тока при увеличении глубины погружения детали в электролит, что объясняется автором неоднородным распределением тока по поверхности детали. Рассчитан профиль парогазовой оболочки на аноде при нагреве вертикального цилиндрического образца и обнаружено её расширение при повышении напряжения нагрева и увеличении длины образца. Автором оценено также уменьшение доли тепла, поступающего в анод с 16% до 1% по мере увеличения длины анода от 2 до 7 см. Установлен интервал значений изменения вертикального градиента температуры анода, составляющий от 2 до 20 °С/с. Выявлено, что градиент температуры на аноде увеличивается при повышении напряжения и уменьшения длины анода.

Девятый вывод посвящен разработке технологического процесса повышения коррозионной стойкости и износостойкости конструкционных сталей и титановых сплавов анодным электролитно-плазменным насыщением азотом и углеродом с последующей закалкой в том же электролите без дополнительного нагрева.

Подготовлены рекомендации для совершенствования установок электролитно-плазменной обработки с целью стабилизации условий их работы и повышения равномерности модификации деталей по их поверхности, с последующей термической обработкой исследуемых металлических систем без дополнительного нагрева под неё, т.е. создания ресурсосберегающих процессов модернизации поверхности обработанных деталей и их упрочняющей термической обработки.

Таким образом основные выводы докторской диссертации, сформированные по результатам теоретических и экспериментальных исследований, связанных с теорией и практикой анодного электронно-плазменного насыщения сталей и титановых сплавов азотом и углеродом, являются достоверными, обоснованными и раскрывают новизну диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы связана с:

1. Разработкой, развитием и обобщением научных представлений о процессах анодного диффузионного насыщения металлических систем азота и углерода. Автором установлено, что диффузия азота и углерода в металлических исследованных гетерофазных сталях протекает с разными скоростями (неравномерно), она замедляется оксидами железа, которые образуются при высокотемпературном окислении металлических сплавов на основе железа в парогазовой оболочке.

Показано, что толщина оксидного слоя с наноразмерными порами определяется составом электролита, компоненты которого способствуют и окислению, и анодному растворению детали, что уменьшает толщину оксидного слоя.

2. Выявлено, что толщиной упрочненного нитридно-мартенситного слоя можно управлять изменением состава электролита и режимами обработки. Установлено влияние концентраций компонентов электролитов, температуры и длительности обработки на структурные характеристики слоя, его микротвердость и шероховатость. Показано, что скорость растворения сталей при всех температурах

превышает скорость образования оксидов железа и приводит к уменьшению массы обрабатываемой детали.

3. Автором выполнены оценки коэффициента диффузии углерода при цементации малоуглеродистых сталей, которые показали, что скорость диффузии углерода снижается в образующимся слое оксидами железа по сравнению с процессами газовой цементации и цементации в твердом карбюризаторе. Тем не менее, продолжительность процесса анодной цементации существенно снижается за счет быстрой адсорбции монооксида углерода и углеводородов, которые образуются в парогазовой среде.

4. Предложена модель расчета собственных и перекрестных коэффициентов одновременной диффузии азота и углерода, позволяющая рассчитывать и анализировать термодинамическую активность углерода в кристаллических решетках металлов растворителей. Установлена повышенная термодинамическая активность углерода в грани центрированной кубической кристаллической решетке железа (аустените) под влиянием азота.

5. Сделано теоретическое описание процесса теплообмена при анодном электролитно-плазменном насыщении сталей и титановых сплавов азотом и углеродом, что позволило объяснить характер вольт-амперных и вольт-температурных характеристик на восходящей ветви в зависимости от толщины парогазовой оболочки от параметров процесса, включая интенсивность обтекания электролитом. Впервые установлены критерии подобия параметров процессов АЭПН, представляющие собой безразмерную энергию, выделяющуюся в парогазовой оболочке, и отношение плотности тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод.

6. Исследован процесс формирования в конструкционных сталях при электролитно-плазменном азотировании, цементации и нитроцементации повышенной износостойкости, который обеспечивается образованием поверхностного структурного слоя, состоящего из оксидов железа и остаточного аустенита, обладающего хорошей обрабатываемостью и твердого мартенситного подслоя. Указанная многослойная структура позволяет локализовать пластическую деформацию в относительно тонком наружном поверхностном слое и обеспечить снижение коэффициента трения и интенсивность изнашивания.

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

8. Установлено влияние режимов анодной цементации и нитроцементации на фазовый состав и свойства титановых сплавов марок BT4-O, BT2-O и BT6. Установлены зависимости массового износа и установившегося коэффициента трения от параметров анодного насыщения. Показано, что образующийся оксидный слой, содержащий рутил TiO_2 , приводит к изменению форм фрикционных связей и износа с микрорезания на пластическое отгеснения.

9. Автором исследован процесс изменения состава электролитов при эксплуатации. Выявлены основные факторы выработки электролитов, которыми являются испарение летучих компонентов, термическое разложение и накопление продуктов анодного растворения. Установлено, что изменение pH электролита отражает процессы, связанные с накоплением в растворе ионов водорода и железа и удалением ионов аммония.

Практическая значимость представленной работы состоит:

1. В создании технологических основ для реализации электролитно-плазменных процессов азотирования, цементации и нитроцементации, включая режимы обработки и составы электролитов для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости реза конструкционных и инструментальных сталей марок 10, 20, 35, 45, 40X, 12X18H10T, У8, Х8Г и титановых сплавов марок ВТ1-0, ВТ6 и ВТ22, защищенных патентом РФ на изобретение №2572663, имеющим международный приоритет и мировую научную новизну.

2. Созданные процессы диффузионного насыщения позволяют увеличить микротвердость сталей до 900 HV, снизить их поверхностную шероховатость до 0,2 мкм по параметру R_a и уменьшить интенсивность изнашивания в условиях сухого трения в 5 раз, а в условиях трения со смазкой в 40 раз, что характеризует эти технологии как малоотходные и ресурсосберегающие, которые прошли апробацию на промышленных предприятиях РФ.

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

Необходимо особо отметить, что результаты диссертационной работы Дьякова И.Г. используются в учебном процессе Костромского государственного университета (г. Кострома, Ярославской области) для подготовки бакалавров по направлению 03.03.02 «Физика» в курсе «Электронно-плазменная модификация металлов», магистров по направлению 03.03.02 «Физика конденсированного состояния» в курсе «Современные проблемы электронно-плазменной модификации металлов» и аспирантов по направлению 22.06.01 «Технология материалов» в курсах «Теплофизическая картина анодного нагрева в водных электролитах», «Особенности диффузионного насыщения в условиях электролитного нагрева» и «Технология и оборудование для электролитного нагрева».

Оценка содержания в диссертации в целом

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, выводов к работе, библиографического списка из 249 наименований и приложений. Диссертация изложена на 403 страницах машинописного текста, содержит 235 рисунков и 80 таблиц. Представленный материал изложен в логической последовательности и отвечает общепринятым нормам и правилам.

Полнота опубликования основных результатов работы в печати и соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе: 1 монография, 1 учебник, 12 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 12 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS, 1 патента на изобретения РФ. Опубликованные в открытой печати научные труды в достаточной мере отражают основные положения диссертационной работы и полученные результаты. Автореферат в целом отражает содержание диссертационных исследований.

Оценка языка и стиля диссертации, её соответствие предъявляемым требованиям

Диссертационная работа изложена грамотно и доступна для понимания с использованием общепринятых технических и научных терминов. Обоснование выдвигаемых тезисов и положений осуществляется в соответствии с требованиями и

критериями, предъявляемым к научным исследованиям. Текст диссертации и рисунки отвечают в целом требованиям, предъявляемым к научным работам подобного рода. Главы диссертации содержат необходимые иллюстрации, справочные таблицы и другой поясняющий материал. Ее содержание соответствует критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Полученные соискателем результаты соответствуют п. 3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов», п. 8 «Исследование работоспособности металлов и сплавов в различных условиях, выбор и рекомендация наиболее экономических и надежных металлических материалов для конкретных технических назначений с целью сокращения металлоёмкости, увеличения ресурса работы, повышения уровня заданных физических и химических характеристик деталей машин, механизмов, приборов и конструкций» и п. 9 «Разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях» паспорта защищаемой научной специальности 2.6.1 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, по которой диссертация представлена к защите.

Замечания по диссертации

1. Считаю, что диссертационную работу «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения стальных и титановых сплавов азотом и углеродом» необходимо назвать «Теория и практика анодного электролитно-плазменного насыщения сталей и титановых сплавов азотом и углеродом».

2. В названии главы 1 диссертационной работы «Анализ вопросов современного состояния и подходов к исследованиям анодного электролитно-плазменного насыщения сталей и сплавов на основе железа и титана» допущена неточность, а именно автором в работе не исследованы сплавы с железом и титаном. Поэтому лучше оставить в названии этой главы «Анализ вопросов современного состояния и подходов к исследованиям анодного электролитно-плазменного насыщения сталей и сплавов титана».

3. В списке литературы одинаковы источники под №9 и №11.

4. Литературный источник №212 повторяется под №239.

5. Обоснованность выводов по результатам экспериментальных исследований структуры и твердости исследуемых сталей и титановых сплавов в поверхностных слоях могла бы быть повышена за счет экспериментального или расчетного учета распределения температур и кинетики их изменения вблизи зоны упрочнения.

6. Выводы к главе 1, приведенные на страницах 90-93 диссертации, по объему текста очень большие.

Сданные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации.

Считаю, что диссертация Дьякова Ильи Геннадьевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований и полученных результатов решена научная проблема, заключающаяся в исследовании физико-химического механизма диффузионного насыщения металлических сплавов в условиях плазменного электролиза и последующей термической обработки, 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 – главный научный сотрудник
кафедры технологии и сервиса
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Тульский государственный
педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
доктор технических наук
(специальность 05.16.01 – Металловедение
и термическая обработка металлов и сплавов),
профессор
Гвоздев Александр Евгеньевич

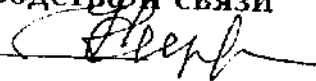


Тульский государственный
педагогический университет им. Л.Н. Толстого
Адрес организации: 300026, г. Тула, пр-т Ленина, 125,
уч. корп. №4, ауд. 412
Телефон официального оппонента: +7(910)587-73-15
E-mail официального оппонента: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru

Подпись Гвоздева А.Е. заверяю



Гвоздев
Гвоздева А.Е.
заверяю. Начальник отдела
делопродводства и связи



5.10.2021 г.