

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию *Шабуровой Наталии Александровны* на тему «Научно-технологические основы термодиффузионного хромирования конструкционных сталей с добавками эмиттеров в насыщающую смесь», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Актуальность темы исследования

Развитие современных отраслей промышленности – аэрокосмической, энергетической, химической и нефтегазовой – предъявляет все более жесткие требования к надежности и ресурсу ответственных деталей машин и механизмов. Обеспечение высоких эксплуатационных свойств конструкционных материалов, таких как коррозионная стойкость, износостойкость и жаропрочность, является ключевой инженерной задачей. Термодиффузионное хромирование (ТДХ) является одним из наиболее эффективных и распространенных способов поверхностного упрочнения сталей. Однако традиционная технология ТДХ имеет существенный недостаток – высокую длительность и энергоемкость процессов, обусловленную низкой диффузионной подвижностью хрома в железе.

В этой связи диссертационная работа Шабуровой Н.А., направленная на разработку новых научно-технологических основ процесса ТДХ, позволяющих интенсифицировать диффузионные процессы без существенного повышения температуры и усложнения оборудования, является несомненно **актуальной**.

Автором предлагается принципиально новый подход, основанный на создании в насыщающей смеси дополнительного термоэмиссионного потока заряженных частиц (электронов и анионов кислорода) за счет введения специальных добавок-эмиттеров. Это позволяет управлять движущей силой диффузии, сократить время обработки в 2-3 раза и обеспечить стабильность результатов, что имеет огромное **практическое значение**.

Общая характеристика диссертационной работы

Представленная работа имеет классическую структуру, состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы (345 источников) и 4 приложений, содержащих графический экспериментальный материал, копии четырех патентов на изобретение и акты о промышленном опробовании. Общий объем работы составляет 362 страницы машинописного текста, диссертация содержит 116 рисунков и 68 таблиц.

Автором в тексте диссертации убедительно обоснована *актуальность* темы: рассмотрены существующие технологии ТДХ, включая однокомпонентное и многокомпонентное хромирование, а также различные способы интенсификации процессов, отмечена разрозненность литературных данных о совместном хромировании с различными элементами и *отсутствие единой методологии* для оценки формирующихся покрытий. Также четко сформулированы *цель и задачи* исследования, *научная новизна и практическая значимость* работы, положения, выносимые на защиту.

В работе представлен *большой экспериментальный материал* по исследованию структуры и свойств покрытий при однокомпонентном и двухкомпонентном хромировании с добавками V, Ni, Co, Mo, Mn, W, Ti. Проведен *системный анализ* влияния каждого элемента на глубину диффузионного слоя, фазовый состав и твердость покрытий. Выявлены *важные закономерности* изменения концентрации, например, хрома на границе α - γ фаз в зависимости от типа стабилизирующей легирующей добавки. Полученные данные свидетельствует об изменении размерных характеристик диффузионных покрытий при изменении вида вводимой металлической добавки, что явилось основой дальнейших исследований автора.

Впервые экспериментально зафиксировано возникновение термоэмиссионного тока в порошковых насыщающих смесях. Особого внимания заслуживает разработанная измерительная ячейка для фиксации термоэмиссионного тока, на которую *получен патент РФ*.

Автором установлена линейная корреляция между величиной термоэмиссионного тока и глубиной диффузии хрома. *Предложено*

теоретическое описание процесса с участием двух сонаправленных потоков (диффузионного и термоэмиссионного) и *дана количественная оценка их вклада в общий массоперенос*. Исследована эффективность использования сложных многокомпонентных оксидных смесей, показана возможность применения метода Бокса-Уилсона для оценки вклада каждого компонента в результирующее значение возникающего тока. Также в работе *предложена и обоснована теоретически* конструкция кумулятивной решетки, позволяющей управлять диффузионно-эмиссионными потоками в насыщающей смеси, и обнаружен эффект микролегирования поверхности элементом решетки, что должно оказывать дополнительное положительное влияние на свойства покрытия.

Кроме того, в работе экспериментально доказана возможность *увеличения глубины диффузионного слоя хрома в 1,5-1,7 раза* при замене инертного корунда в засыпке на оксидные твердые электролиты (эмиттеры).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений. Она обеспечена использованием фундаментальных законов физической химии и материаловедения, большим объемом экспериментальных данных, применением современного сертифицированного оборудования и стандартных методик. Автором использован комплекс современных, взаимодополняющих методов, включая оптическую и растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом, рентгенофазовый анализ, микроиндентирование. Результаты хорошо воспроизводятся и согласуются между собой. Теоретические положения подтверждаются практическими экспериментами. Внедрение результатов в учебный процесс и их опробование в промышленных условиях (ООО «ВИКА-ГАЛ») является весомым доказательством их достоверности.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально зафиксировано возникновение термоэмиссионного тока в порошковых смесях при температурах химико-термической обработки и определены его количественные характеристики для широкого класса металлических и оксидных добавок.

2. Установлена линейная взаимосвязь между силой этого тока и глубиной формирующегося диффузионного слоя хрома.

3. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм ускорения диффузии за счет сонаправленного действия диффузионного и термоэмиссионного потоков.

4. Впервые предложена концепция использования оксидных аморфных полупроводников (твердых электролитов) не только как разделителей, но и как активных эмиттеров, что позволило кратно интенсифицировать процесс хромирования.

5. Определены эффективные составы многокомпонентных оксидных смесей с использованием метода Бокса-Уилсона.

6. Предложена и научно обоснована конструкция кумулятивных решеток, позволяющая управлять интенсивностью диффузионных и эмиссионных потоков.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы подтверждена патентами РФ на изобретение. Разработанные технологические решения позволяют:

- сократить длительность процесса термодиффузионного хромирования;
- снизить содержание дорогостоящего хрома в технологической смеси за счет его более эффективного использования;
- повысить стабильность и воспроизводимость результатов для различных марок сталей и деталей сложной конфигурации;
- создать новую технологическую оснастку (измерительную ячейку и кумулятивные решетки) для контроля и управления процессом.

Результаты диссертации внедрены в учебный процесс ЮУрГУ (НИУ).

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» в части изучения взаимосвязи химического и фазового составов покрытий с их механическими свойствами (п. 1), проведения теоретических и экспериментальных исследований фазовых превращений при внешних воздействиях (п. 2), исследования воздействия физических явлений (термоэмиссии) на структуру и свойства сталей (п. 4) и усовершенствования существующей технологии химико-термической обработки (п. 6).

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В работе показано, что добавка W значительно увеличивает глубину диффузии хрома, но сам W не диффундирует в металл. В Главе 4 автор связывает это с его эмиссионными свойствами. Почему W, обладая работой выхода электронов (4,52 эВ), близкой к работе выхода хрома (4,58 эВ), дает такой значительный эффект, в отличие, например, от Mo (4,30 эВ)? В чем ключевое различие физического механизма?

2. В работе представлено большое количество результатов исследования влияния эмиттеров на глубину диффузии хрома и твердость поверхностных слоев. Почему не проводились исследования других эксплуатационных характеристик, таких как коррозионная стойкость и сопротивление усталости?

3. В работе для оценки вклада оксидных добавок в эмиссионный ток (с. 200-212) использовался метод Бокса-Уилсона. Традиционно этот метод используется для поиска оптимума. Является ли этот подход универсальным для подбора состава смесей под конкретную технологическую задачу или для каждой задачи требуется свой эксперимент?

4. В Главе 4 приводится расчет теоретической силы тока по формуле Ричардсона, что дает значения на порядки ниже экспериментальных (табл. 4.7). Автор объясняет это неучётом площади «поверхности мелких частиц» и «отсутствием вакуума». Однако такая корректировка без введения поправочных

коэффициентов является подгонкой. Если ток не описывается классической термоэмиссией, то на каком основании вы утверждаете, что он имеет именно термоэмиссионную природу?

5. Вопрос по уравнению $L = 26.23 \cdot I + 15$ (Глава 4, с. 169). Полученная корреляция является эмпирической. Она справедлива для конкретных условий (температура насыщения 1000°C , длительность - 1 час). Как объяснить этот линейный, а не параболический закон? Согласно законам диффузии Фика, глубина слоя пропорциональна $\sqrt{t}$, а не силе тока. Уравнение подразумевает, что при $I=0$ глубина равна 15 мкм. Есть ли физическая модель, описывающая эту линейность?

6. Значения коэффициентов диффузии хрома варьируются в пределах 10^{-15} — 10^{-14} м²/с, что на 1-2 порядка ниже литературных данных для диффузии Cr в γ -Fe при 1000°C (порядка 10^{-13} м²/с). Чем вы объясняете такое занижение?

7. Автор идентифицирует в покрытии нитриды $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ и карбиды $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Однако рентгенофазовый анализ проводился в излучении Fe ($K\alpha$), что дает наложение пиков от матрицы (Fe) и фаз. Почему не использован Co-излучение или синхротронный метод для однозначной идентификации малых количеств нитридных фаз? Возможно, часть пиков принадлежит σ -фазе (FeCr), особенно при высоких содержаниях Cr.

8. В акте промышленного опробования указано, что глубина слоя увеличилась в 2 раза на стали 25X5M. Однако состав этой стали отличается от 35X2H3 (она содержит 5% Cr, 1% Mo). В работе все фундаментальные исследования проведены на стали 35X2H3, а внедрение – на другой марке. Почему для опробования была выбрана другая сталь, и как это соотносится с заявленной универсальностью технологии?

Указанные выше замечания не снижают ценности представленной работы. Диссертационная работа *Шабуровой Наталии Александровны* является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научно-технической проблемы интенсификации процессов термодиффузионного хромирования, имеющей важное значение для производства и развития материаловедения и термической обработки металлов.

По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к докторским диссертациям. Соискатель *Шабурова Наталья Александровна* заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент:

Д.т.н., профессор,
профессор кафедры «Технология
конструкционных материалов»
ФГБОУ ВО «Московский
автомобильно-дорожный
государственный технический
университет «МАДИ»



Белашова Ирина Станиславовна
19 09 2020 г.

Докторская диссертация защищена по специальности
05.02.01 – Материаловедение (машиностроение).

Подпись *Белашовой Ирины Станиславовны* заверяю.

Проректор ФГБОУ ВО МАДИ по научной работе



 Мазлумян Г. С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Адрес: 125319, Москва, Ленинградский проспект, д.64.
Телефон: 84991550159, 84991550486.
Email: irina455@inbox.ru.

Я, Белашова Ирина Станиславовна, согласна на автоматизированную обработку данных, приведенных в этом документе .