

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию по специальности

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов
на соискание ученой степени доктора технических наук

Шабуровой Наталии Александровны

на тему: «Научно-технологические основы термодиффузионного
хромирования конструкционных сталей с добавками эмиттеров в
насыщающую смесь»

Актуальность темы исследования

Термодиффузионное хромирование (ТДХ) является одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения конструкционных сталей, обеспечивающим высокую коррозионную стойкость, жаропрочность и износостойкость критических узлов машиностроительной, нефтегазовой и аэрокосмической отраслей. Однако традиционная технология ТДХ сталкивается с фундаментальными ограничениями: низкой диффузионной способностью хрома в железоуглеродистых сплавах, необходимостью проведения процессов при высоких температурах (900–1100°C) и длительных выдержках (до 24 часов). Это приводит к перегреву металла, деформациям изделий и высоким энергозатратам. Существующие методы интенсификации диффузионных процессов (псевдокипящий слой, СВЧ-нагрев, индукционный нагрев и др.) требуют сложного дополнительного оборудования и внешнего подвода энергии.

В этих условиях разработка энергоэкономного процесса ТДХ, основанного на управлении движущей силой диффузии за счет внутренних физико-химических процессов в самой насыщающей смеси, представляет собой актуальную научно-техническую задачу. Диссертационная работа Н.А. Шабуровой посвящена решению этой задачи путем выявления и использования явления термоэмиссионного тока, возникающего в порошковых смесях при нагреве, что открывает принципиально новые пути

интенсификации диффузионного массопереноса без применения внешних источников энергии.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация объемом 362 страницы состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы (345 наименований) и 4 приложений. Работа иллюстрирована 116 рисунками и 68 таблицами.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе проведен критический анализ современных технологий ТДХ и многокомпонентной диффузионной металлизации. Автор справедливо отмечает разрозненность данных по парному насыщению элементами 4-го ряда ПСМ и отсутствие информации об ускорении диффузии за счет внутренних электрических полей в засыпках при обычном печном нагреве.

Вторая глава посвящена материалам и методикам проведения экспериментов и анализа полученных данных. Для исследования автором были выбраны конструкционные стали двух марок 35X2H3 и 40XH2MA; насыщающие смеси были как традиционного состава (смесь металлических порошков и корунда), так и с добавками других оксидов. Для оценки размеров формирующихся покрытий использовались средства оптической и электронной металлографии. Химический состав металла вблизи поверхности на растровом электронном микроскопе, оснащенный приставкой для МРСА. Для определения механических свойств проводилось измерение микротвердости. Во всех исследованиях применялось современное оборудование.

В третьей главе представлены результаты по двухкомпонентному термодиффузионному хромированию стали 35X2H3 в насыщающих смесях с добавками металлических компонентов (Cr-V, Cr-Ni, Cr-Co, Cr-Mo, Cr-Mn, Cr-W, Cr-Ti). Автор установил основные закономерности влияния добавок на состав и размер покрытия. Например, что карбидообразующие элементы-

добавки (V, Mo, W, Ti) локализуются во внешнем покрытии, а не карбидообразующие (Ni, Co) диффундируют в основу. Также установлено, что по сравнению с однокомпонентным хромированием при введении добавки меняется размер как внешней части покрытия, так и диффузионного слоя. Показано, что добавки W и Co наиболее сильно изменяют эффективный коэффициент диффузии хрома в γ -фазе.

Четвертая глава является центральной в теоретическом плане. Автор обосновывает и экспериментально доказывает возникновение термоэмиссионного тока. Особого внимания заслуживает разработка оригинальной конструкции измерительной ячейки (защищенной патентом РФ № 2833171), позволившей впервые проводить непрерывный мониторинг кинетики термоэмиссионного тока в порошковых смесях насыпной плотности при нагреве до 1050°C в окислительной атмосфере печи. Согласно полученным результатам, разность энергий Ферми между насыщаемым образцом (сплав на основе Fe $\sim 11,1$ эВ) и порошками хрома/добавок (например, Cr $\sim 6,92$ эВ) вызывает контактную разность потенциалов. Образец приобретает положительный заряд, что направляет поток эмитированных металлическими и оксидными добавками электронов (анионов кислорода) к поверхности детали. Были исследованы эмиссионные характеристики насыщающих смесей с оксидными и металлическими добавками. С помощью метода Бокса-Уилсона автор математически описал взаимодействие компонентов смеси, доказав, что эмиссионная способность многокомпонентной смеси не является аддитивной. Установлена линейная зависимость глубины слоя от силы тока: $L = 26,23 I + 15$ (за 1 ч) и $L = 137 I + 17$ (за 24 ч).

В пятой главе представлены результаты экспериментов по термодиффузионному хромированию с оксидными аморфными полупроводниками (шеелитом CaWO_4 , серпентином $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, шеннонитом $\gamma\text{-}2\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и др.) в качестве добавок-эмиттеров в насыщающую смесь.

Полученные результаты свидетельствуют об интенсификации процессов насыщения в присутствии этих добавок.

В шестой главе приводятся результаты экспериментов по термодиффузионному хромированию с использованием кумулятивных решеток, конструкция которых была предложена в главе 4, технология хромирования с использованием таких решеток также запатентована. Решетки представляют собой перфорированные листы из Ni, Mo, Ta, Co с коническими отверстиями. При использовании решеток не только увеличивается в 1,2–1,8 раза глубина диффузионного слоя, но и обеспечивается дополнительное микролегирование поверхности элементом решетки.

Достоверность теоретических положений

Достоверность результатов подтверждается использованием фундаментальных положений физики твердого тела (постулаты К. Вагнера, теория контактной разности потенциалов), а также комплекса современных методов исследования: РФА, РЭМ с EDS-анализом, микроиндентированием, дериватографией. Теоретические расчеты (теплопроводность, температуропроводность, энергия Гиббса образования фаз) согласуются с экспериментальными данными. Статистическая обработка результатов (критерии Стьюдента и Фишера в ПФЭ 2³) подтверждает адекватность полученных математических моделей. Результаты прошли успешную апробацию в производственных условиях (о чем свидетельствует акт ООО «ВИКА-ГАЛ»).

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально обнаружено и зафиксировано возникновение термоэмиссионного тока в порошковых смесях для ХТО при нагреве, доказано, что его работа соизмерима с работой концентрационного поля.

2. Установлены температуры начала термоэмиссии для металлических (800-850°C) и оксидных (500-1000°C) добавок-эмиттеров.

3. Выявлена линейная взаимосвязь между силой термоэмиссионного тока и глубиной диффузионного слоя хрома.

4. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм ускорения диффузии за счет возникновения контактной разности потенциалов, обусловленной различием энергий Ферми компонентов системы.

5. Разработан и запатентован метод управления потоками с помощью кумулятивных решеток.

Практическая значимость работы

Разработана новая технология ТДХ с добавками эмиттеров, не требующая модернизации печного оборудования. Технология позволяет сократить время насыщения, снизить расход дорогостоящего феррохрома (за счет замены части металлической фазы на оксидные эмиттеры) и предотвратить спекание засыпки. Запатентованы измерительная ячейка, способ термодиффузионного хромирования с металлическими добавками, способ термодиффузионного хромирования с оксидными добавками и способ применения кумулятивных решеток. Результаты исследований внедрены в учебный процесс ЮУрГУ и опробованы в промышленности при хромировании втулок топливных насосов.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов: п.1 – изучена взаимосвязь химического и фазового составов покрытий с их механическими свойствами; п.2 – проведены теоретические и экспериментальные исследования фазовых превращений при внешних воздействиях (термоэмиссионном поле); п.4 – исследовано воздействие термоэмиссионных явлений на структуру и свойства сталей; п.6 – усовершенствована технология ХТО за счет введения эмиттеров и использования кумулятивных решеток.

По работе есть следующие **вопросы и замечания**:

1. В экспериментах с ванадием показано, что глубина диффузии Cr с добавкой порошка V (15%) больше, чем с добавкой порошка феррованадия (5%). Но в случае с V слой получается рыхлым и пористым. В то же время, для промышленного внедрения важна не только глубина, но и сплошность, и адгезия. Как автор ранжирует эти параметры при оценке «целесообразности» добавки? По какому критерию принимается решение о выборе добавки?

2. Каким образом автор разделяет вклад эффекта Зеебека (термо-ЭДС из-за градиента температур) и контактной разности потенциалов (из-за разности энергий Ферми) в возникновение измеряемого тока?

3. В главе 4.6 применен метод Бокса-Уилсона для оптимизации оксидных смесей. Почему эмиссионная способность смеси шеелита и серпентина оказалась ниже, чем чистого шеелита, хотя серпентин сам по себе является эмиттером?

4. Почему в системе Cr-W вольфрам не диффундирует в основной металл, но при этом эффективный коэффициент диффузии хрома в γ -фазе возрастает на два порядка (до $1,93 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$)?

5. Как влияет введение α -стабилизаторов (V, Mo, W, Ti) и γ -стабилизаторов (Ni, Mn) на концентрацию хрома на границе внешнего покрытия и основного металла? И как это может сказываться на эксплуатационных свойствах деталей?

6. При добавлении Co в смесь (даже 20%) его диффузия в подложку не наблюдается. При этом работа выхода Co ниже, чем у Cr, и он должен усиливать эмиссию. Объясните, почему Co не легирует поверхность, хотя термодинамически это возможно (растворимость Co в Fe высокая)?

7. Почему при использовании кумулятивной решетки из никеля происходит микролегирование поверхности никелем, хотя в засыпке нет порошка никеля?

8. Замечание касается терминологии. Автор использует термин «электроэмиссионный эквивалент» (z^*) по аналогии с законом Фарадея.

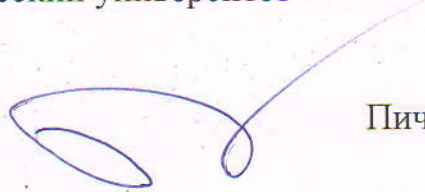
Насколько корректно применение законов электролиза к твердофазным порошковым системам?

9. Вы показываете зависимость глубины диффузии от работы выхода металла кумулятивной решетки. При переходе от Ni (4.5 эВ) к Ti (3.95 эВ) глубина растет. Однако металлы имеют разную химическую активность в хлорирующей атмосфере. Ti будет активно реагировать с HCl, создавая газообразные хлориды, что может изменить парциальное давление и саму кинетику процесса. Работа выхода здесь – не единственный параметр. Почему вы не учитываете химическое взаимодействие металла решетки с газовой средой?

Заключение

В диссертационной работе Шабуровой Наталии Александровны впервые выявлена и теоретически обоснована природа ускорения диффузии при ТДХ за счет внутренних термоэмиссионных потоков. Разработанные технологии, конструкции измерительных ячеек и кумулятивных решеток имеют высокую научную и практическую ценность. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне и полностью соответствуют требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Шабурова Н.А. заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Профессор кафедры «Материаловедение
и биомедицинская инженерия»
института машиностроения, материаловедения
и транспорта ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»,
д.т.н., с.н.с.



Пичхидзе Сергей Яковлевич

26.08.2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»

Адрес: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.

Телефон: +7 (8452) 99-86-46.

Email: serg5761@yandex.ru

Я, Пичхидзе Сергей Яковлевич, согласен на автоматизированную
обработку данных, приведенных в этом документе



/Пичхидзе С.Я.

Подпись Пичхидзе С.Я. заверяю:



Заместитель начальника
управления кадров

26.08.2016