

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию и автореферат

**Иванова Сергея Геннадьевича «Развитие теоретических и технологических основ химико-термической обработки сталей и сплавов с применением совмещенного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном»**, представленные на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности: 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

### 1. Актуальность темы исследования

Одним из трендов современной техники и технологий, развивающихся в направлениях: автоматизации, цифровизации (CAD/CAM/CALS-системы и технологии) и роботизации; бережливого производства, экономии ресурсов и материалов; разработки и использования новых, «умных» конструкционных и эксплуатационных материалов, покрытий и композитов; внедрения и использования новых, гибридных, интегральных и аддитивных технологий, преобразующих материал заготовки не только на макро-, но и на микро- и наноуровне; уменьшения годового объема выпуска с одновременным улучшением качества, эксплуатационных и экономических характеристик машин, повышение их надежности, долговечности и ресурса; - является широкое применение в их ответственных деталях и рабочих органах таких конструкционных материалов и покрытий, которые бы обеспечивали многократное (от 2-3 до 10-кратного!) повышение их удельных механических свойств, стойкость к воздействию рабочих сред, повышенный ресурс, что исключает операции разборки, технического обслуживания, восстановления, ремонта и сборки, снижает массу деталей и эксплуатационные затраты, увеличивает их срок службы. В этом случае максимально увеличивается и качество, производительность механизированного (автоматизированного) труда, возрастает эффективность использования машин и материалов, снижается вредное воздействие «человеческого фактора» в технических системах, минимизируются отрицательные воздействия техники и технологий на окружающую среду.

Список таких материалов сейчас довольно внушителен, это: чугуны с пониженным ( $< 0,1 \%$ ) содержанием серы и фосфора и управляемым выделением и морфологией графитных включений, термоупрочняемые железо-углеродные сплавы с новыми, уникальными системами микролегирования, легкие металлы (Al, Mg, Ti) и их сплавы, материалы с мелко- и ультрамелкодисперсной структурой, получаемой пластической деформацией, монокристаллические, аморфные и порошковые материалы, ситаллы и стекла, топологические металлические и керамические материалы, металлические, неметаллические, металлокерамические и металлополимерные композиты, функционально-градиентные материалы, металлические пены и волокна, термостойкую кислородную и бескислородную керамику, интерметаллиды, полимерные композиционные материалы и др.

Однако, несмотря на значительные успехи в материаловедении и технологиях получения новых конструкционных материалов, их практическое использование в машиностроении, особенно в его классических, «тяжелых» сферах, до сих пор все еще ограничено объективными причинами, и, прежде всего, тем, что очередные смены энергетического, сырьевого и технологического укладов еще только начинают наступать. Поэтому традиционные конструкционные машиностроительные материалы - сплавы системы железо-углерод с легированием до нескольких процентов различными d-элементами (Mn, Ni, Cr, Mo, V и др.), будут еще довольно долго массово выпускаться промышленно и находить своего потребителя в самых различных областях техники и технологий.

В этой связи особую актуальность приобретают исследования, связанные с теоретическим обоснованием, разработкой и практически использованием различных видов поверхностного упрочнения деталей, выполненных из «традиционных» конструкционных материалов, направленные на улучшение прочностных характеристик и износостойкости их поверхностного слоя, изменению функционального состояния поверхности детали, получение новых потребительских характеристик. Поэтому исследования, проведенные соискателем, описанные в его научно-квалификационной работе и связанные с решением проблемы повышения эксплуатационных и технологических

показателей диффузионных боридных покрытий на сталях и сплавах, полученных известными методами химико-термической обработки (ХТО) - несомненно, **являются актуальными** как в научном, так и в прикладном отношении.

А использование в работе современных, «тонких» методов исследования и оригинальных технологических приемов позволило автору не только успешно разработать и внедрить новые способы ХТО традиционных конструкционных материалов с получением на их поверхностях многокомпонентных (Fe-B-Cr-Ti)-покрытий, но и теоретически обосновать и реализовать простые и эффективные способы управления их характеристиками (составом, толщиной, твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и пр.), путём изменения химического состава насыщающих сред и параметров процесса ХТО.

## **2. Анализ структуры и содержания диссертации**

Работа носит комплексный, прикладной характер, поэтому автором были выполнены как теоретические, так и экспериментальные исследования процессов совместного диффузионного насыщения поверхности различных сталей и др. сплавов бором, хромом и титаном.

Диссертация имеет общепринятую структуру и состоит из: введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений (в виде актов о промышленных испытаниях и использовании результатов работы).

**Во введении** обоснована актуальность исследований, обозначена степень проработанности темы, сформулированы формальные признаки и методологические основания работы: цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, защищаемые положения, апробация и публикации, личный вклад, соответствие специальности ВАК.

**Первая глава** является литературным обзором, посвященным теоретическим основам существующих методов ХТО, и, частности, борирования, хромирования, титанирования, а также их различным смешанным вариантам. Обзор содержит характеристику достоинств и недостатков известных теорий и технологий, ссылается более чем на 50 источников, имеет глубину проработки более 50 лет.

**Вторая глава** содержит описание используемых материалов, методов и методик исследования, в том числе и оригинальных.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований процессов образования активных форм бора, хрома и титана в насыщающих смесях, их поглощения (адсорбции) насыщаемой поверхностью, и последующей диффузии с образованием упрочняющих покрытий, вносящие большой вклад в развитие теоретических (физико-химических) основ ХТО. Так, в частности, автором были проведены следующие исследования и получены следующие новые, фундаментальные научные результаты: термодинамические расчеты и обоснование наиболее вероятных реакций образования активных форм насыщающих элементов в шихте; расчеты параметров и констант их хемосорбции; расчеты индивидуальных параметров (коэффициенты диффузии, энергия активации, стационарные концентрации и пр.) диффузии бора, хрома и титана, а также их совместной (одновременной) диффузии и получен частный случай решения уравнения Онзагера на основе экспериментально полученных концентрационно-пространственных зависимостей содержания элементов в боридных и смешанных B-Cr-Ti-покрытиях.

**В четвертой главе**, на основе полученных ранее результатов, а также с использованием результатов структурного, фазового и химического анализа, для различных сталей были разработаны составы насыщающих сред, исследованы и оптимизированы параметры технологического процесса.

**В пятой главе** приведены результаты материаловедческих исследований покрытий, полученных на различных сталях, титановых сплавах и карбидовольфрамово-кобальтовых композициях по разработанным технологиям одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном.

**Шестая глава** посвящена исследованию износостойкости бор-хром-титановых покрытий, получаемых по разработанным технологиям на поверхности различных стальных деталей сложной формы и внедрению в производство результатов диссертации.

### **3. Оригинальность и обоснованность защищаемых научных положений, выводов и рекомендаций, методологические признаки и основания работы, достоверность полученных новых научных результатов**

Большая часть научных результатов, представленных в диссертации являются оригинальными.

Первое, защищаемое автором положение: «Закономерности формирования структурно-фазового состояния...», является оригинальным и обосновано целым комплексом металлографических и материаловедческих результатов, полученным и приведенным автором в 3-6-ой главах диссертации. На этих результатах и с этим положением связан 2-ой вывод диссертации.

Второе защищаемое положение: «Составы насыщающих смесей...», также является оригинальным и обосновано результатами, полученными и приведенными автором, частично в 4, а, в основном, в 5-ой главе диссертации. С положением связан 6-ой вывод диссертации.

Третье защищаемое положение: «Результаты экспериментальных исследований...», является оригинальным и обосновано комплексом металлографических, материаловедческих результатов, полученным и приведенным автором в 3-5-ой главах диссертации, а также триботехнических результатов, полученным и приведенным автором в 6-ой главе диссертации. Положение сформулировано отдельно, так как касается важного параметра получаемых покрытий - их толщины. С этим положением связаны соответствующие смысловые элементы выводов 5-8 диссертации.

Четвертое защищаемое положение: «Результаты мат. моделирования...», также является оригинальным и обосновано комплексом результатов, полученными и приведенными автором в соответствующих разделах 3-5-ой глав диссертации, где приводятся и анализируются соответствующие мат. модели. С положением не явно, но все связан вывод 4 диссертации.

Пятое защищаемое положение: «Зависимости и закономерности...», является оригинальным и обосновано теоретическими данными, приведенными автором в 3-ей главе, а также экспериментальными результатами, приведенными им в 4, 5-ой главах диссертации. С положением связан 6-ой вывод диссертации.

Шестое, защищаемое автором положение: «Результаты испытаний...», также является оригинальным и обосновано результатами, полученными и приведенными автором в главе 6. С этим положением связан 9-ый вывод диссертации.

Методологическую основу диссертации в форме логических соотношений «гипотеза-обоснование (доказательство/подтверждение/опровержение)-причина-следствие», генерирующих новые знания, непосредственно образуют различные бинарные и(или) мультипарные сочетания защищаемых положений диссертации, с 1-ого по 6-ое, с выводом(ами) работы: 2, 4, 5, 6-8, 9.

Проанализируем теперь оставшиеся выводы диссертации: 1, 3, 10, 11.

Вывод 1: «В результате теоретического анализа...», является, по сути, обобщающим, констатирующим перспективы применения самого многокомпонентного насыщения сталей и сплавов элементами В, Cr и Ti. Хотя он и основан на данных литературного обзора, всех результатах исследований автора, связан с решением 4-ой задачи, и базируется на самом факте существования (возможности получения) таких покрытий, он, все-же, не является новым и оригинальным.

Вывод 3: «По результатам термодинамических расчетов...», основывается на теоретических данных соответствующих расчетов, приведенных автором в главе 3, п. 3.1., поэтому он является новым, а обоснован самими фундаментальными, термодинамическими свойствами использованных веществ (реагирующих систем).

Вывод 10: «По результатам НИОКР...», является констатирующим, содержит только перечень объектов интеллектуальной собственности, без каких-либо объективных закономерностей и(или) причинно-следственных связей между ними. Учитывая свойства и признаки самих этих объектов, суть - «имеющих техническую новизну, промышленную применимость, реализуемость (воспроизводимость), и пр...», вывод не является новым, и имеет отношение скорее к практической, а не к научной (теоретической) стороне диссертации.

Вывод 11: «Результаты исследований внедрены...», также является констатирующим, и также имеет отношение к практической, а не к научной (теоретической) стороне диссертации.

Таким образом, новыми, обоснованными, имеющими значение для науки являются выводы диссертации: 3, 4, 5-9. Констатирующими, обобщающими, отражающими значение диссертации для

практики являются выводы: 1, 10, 11. Среди приведенных в диссертации, необоснованных и(или) противоречивых выводов, положений, рекомендаций - нет.

**Достоверность** новых экспериментальных результатов диссертации обеспечивается использованием подтвердивших свою эффективность современных методов экспериментальных исследований, их выполнением по стандартизированным методикам, на аттестованном оборудовании, а достоверность новых научных результатов (выводов) - обеспечивается применением автором для объяснений непротиворечивых «классических» физических, химических и материаловедческих теорий, а также соответствием его результатов, данным других авторов, опубликованных в отечественной и зарубежной научной печати.

#### **4. Научная новизна**

Научную новизну диссертации определяют результаты, проведенных автором комплексных исследования условий формирования диффузионных многокомпонентных (Fe-B-Cr-Ti)-покрытий, позволившие:

1. Выявить, что одновременное диффузионное насыщение сталей хромом, титаном и бором позволяет повысить скорость формирования диффузионного слоя в среднем на 10–15 % по сравнению с двухкомпонентным насыщением бором и хромом.
2. Получить частное решение уравнения Онзагера, для случая одновременного трехкомпонентного насыщения железа бором, хромом и титаном с изменяющимися коэффициентами диффузии атомов этих элементов.
3. Установить, что образование активных форм бора, хрома, титана в насыщающей шихте (обмазке) возможно и термодинамически выгодно в присутствии кислорода при температурах выше 920 °С.
4. Установить, что при одновременном насыщении железоуглеродистых сплавов бором, хромом и титаном, на углеродистых сталях диффузионные покрытия содержат высокобористую (FeB) и низкобористую (Fe<sub>2</sub>B) фазы, а также фазы различных боридов и карбоборидов Cr и Fe. Титан в случае насыщения сталей с содержанием углерода до 0,5 масс. % собственных боридов не образует, а легирует бориды и карбобориды железа, образует карбид TiC и силицид Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. На высокоуглеродистых и легированных сталях кроме того отмечено присутствие фаз: TiB, Ti<sub>2</sub>B, TiC.
5. Получить новые научные данные о структурно-фазовом состоянии диффузионных покрытий на титановых сплавах для случаев их одновременного комплексного диффузионного насыщения из насыщающих сред, содержащих B, Cr, Ti. При этом формируются диффузионные покрытия толщиной до 75 мкм, состоящие из ди- и моноборида титана, карбида титана, а переходная зона содержит интерметаллические соединения титана и хрома.
6. Показать, что совмещенное одновременное бор-хром-титанирование твердых сплавов BK8 и T5K10 позволяет получить диффузионные покрытия толщиной до 80-90 мкм, повышающие микротвердость этих материалов в 1,4-2,6 раза.

#### **5. Значимость результатов для теории и практики**

**Теоретическую значимость** представляют:

1. Полученное частное решение уравнения Онзагера, для случая одновременного трехкомпонентного насыщения железа бором, хромом и титаном с изменяющимися коэффициентами диффузии атомов этих элементов.
2. Установленный достоверно факт, что образование активных форм бора, хрома, титана в насыщающей шихте (обмазке) возможно и термодинамически выгодно в присутствии кислорода при температурах выше 920 °С.
3. Установленный достоверно факт, что при одновременном насыщении железоуглеродистых сплавов бором, хромом и титаном, на углеродистых сталях диффузионные покрытия содержат высокобористую (FeB) и низкобористую (Fe<sub>2</sub>B) фазы, а также фазы различных боридов и карбоборидов Cr и Fe. Титан в случае насыщения сталей с содержанием углерода до 0,5 масс. % собственных боридов не образует, а легирует бориды и карбобориды железа, образует карбид

TiC и силицид  $Ti_5Si_3$ . На высокоуглеродистых и легированных сталях кроме того отмечено присутствие фаз: TiB,  $Ti_2B$ , TiC.

**Практическую ценность** имеют:

1. Разработанные и внедренные на промышленных предприятиях в Алтайском крае, Новосибирской области, Республике Бурятия и Вологодской области технологические решения по упрочнению сталей, сплавов, отдельных деталей и инструмента методами ХТО, обеспечивающие повышение твердости, износостойкости, ресурса упрочненных изделий в 2-50 раз.
2. Математические модели, позволяющие прогнозировать толщину комплексных бор-хром-титановых диффузионных покрытий на сталях, определять основные технологические параметры процесса насыщения с целью получения диффузионного слоя с требуемой толщиной и фазовым составом.

Практическая ценность результатов подтверждена актами испытаний и применения разработанных технологий на промышленных предприятиях.

## **6. Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации**

Автореферат представлен соискателем вместе с диссертацией. Основные положения диссертации достаточно полно отражены в автореферате. Он имеет типовую структуру и содержит все научные положения, выводы, иные формальные признаки, изложенные в диссертации, содержательная часть автореферата в полной мере раскрывает суть основной работы.

## **7. Публикации и апробация результатов**

Основное содержание работы опубликовано в 195 работах, в том числе в монографиях - 3, статьях в журналах из перечня ВАК - 74, статьях, в журналах, входящих в Международные наукометрические базы Web of Science, Scopus - 9, описаниях патентов РФ на изобретения - 10.

Результаты исследований прошли апробацию более чем на 30 Международных и Всероссийских научных и научно-технических конференциях, в которых автор участвовал с 2005 г.

## **8. Личный вклад соискателя**

Обозначен в тексте диссертации и автореферата качественно и состоит в: -постановке цели и задач исследования, -выборе экспериментальных и теоретических методов исследования, -получению, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, -формулировке выводов.

В теоретической части диссертации автором лично: -разработана (модифицирована) модель одновременной диффузии бора, хрома и титана в железе, -получено частное решение теоремы Онзагера для случая одновременной трехкомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железе.

В практической части автором лично, либо при его непосредственном участии: -выполнены работы по упрочнению деталей и оснастки машин и инструмента, -проведены лабораторные и промышленные испытания упрочненных по разработанным технологиям изделий.

## **9. Достоинства, недостатки, замечания, вопросы:**

Главным **достоинством** диссертации является ее комплексность, структурированность, научный, инженерный стиль изложения, удачное сочетание приведенных в каждой главе (разделе) информации из источников, теоретических выкладок, экспериментальных результатов, наличие резюмирующих, подводящих итог заключений, промежуточных выводов. Диссертация очень хорошо иллюстрирована, показательны цветные микрофотографии, полученные автором при специальном (контрастном) травлении металлографических шлифов, а также фотографии в поляризованном свете в светлом и темном полях.

Работа выполнена на высоком теоретическом и практическом уровне, соответствует направлениям научных и научно-технических программа различного уровня, так как выполнена при поддержке различных грантов. Техническая новизна полученных результатов и их промышленная применимость подтверждена патентами.

Результаты диссертации очень хорошо апробированы, внедрены на промышленных предприятиях различных отраслей и в учебный процесс ВУЗов.

Однако, в диссертации имеются и определенные **недостатки**, а при детальном ознакомлении с ее текстом у оппонента возникли **замечания, вопросы**:

1. Задачи исследования дважды приводятся в тексте диссертации. Первый раз во введении, стр. 8, второй - в конце первой главы, дословно, стр. 60-61.
2. В диссертации, представленной на технические науки, имеющей явно выраженную практическую, технологическую направленность в списке литературы нет ссылок ни на один (!) патент (кроме собственных патентов автора).
3. На всех экспериментальных графиках зависимостей, приведенных в работе (диссертация, автореферат), отсутствуют доверительные интервалы, а в таблицах и(или) по тексту, там, где есть экспериментальные данные - сведений о точности измерений. Нет упоминания о числе параллельных опытов, доверительной вероятности, точности, стат. обработки и в описаниях экспериментальных методик, приведенных в главе 2.
4. К образованию «активных» форм бора, хрома, титана из использованных автором компонентов реальных насыщающих составов (см. табл. 2.1, п. 5.1) при 950 °С, приводят только реакции: 5 (для бора), и 20 (для хрома) из табл. 3.1. А в таблице 3.3. таких реакций для титана, с участием использованных автором реагентов, вообще нет. Поэтому, приведенные далее на стр. 73-85, результаты термодинамических расчетов требуют более аккуратной привязки, в качестве теоретического обоснования к полученным автором результатам.
5. Кстати, что автор понимает под «активными» формами исследованных элементов, сам он использует термин «активные атомы бора (хрома, титана)...», а, между тем во всех уравнениях, приведенных в табл. 3.1-3.3, когда там написано В, Cr, Ti, то речь идет о простом веществе, далее же он говорит о хемосорбции. М.б. это все же некие молекулярные формы?!
6. Неопределенность с состоянием реагентов сохраняется и далее, когда в качестве одной из основных, лимитирующих стадий насыщения автором выбирается адсорбция, которая исследуется им по зависимости от давления, тогда насыщающий сталь элемент должен быть в газообразной (летучей, молекулярной) форме. Но в реакциях с отрицательной величиной  $\Delta G$  из табл. 3.1 таких форм соединений бора вообще нет, в то время как газообразные СО и СО<sub>2</sub> присутствуют в продуктах практически всех реакций, особенно в реакциях образования боридов железа при прямом восстановлении его оксидов карбидом бора (табл. 3.2)?!
7. Выбор сталей, как говорит сам автор «обусловлен изучением влияния химического состава стали на параметры диффузионных процессов...», но при этом, ни одной зависимости этих параметров от содержания, например, углерода, хотя бы по трем точкам (3, 45, У8), в работе не приводится.
8. Требуется отдельного объяснения «отрицательная» энергия активации диффузии титана и хрома при совместном насыщении ими с бором стали 5ХНВМФ (для Ti) и сталей 3, 45, 5ХНВМФ (для Cr), см. рис. 3.27, 3.28.
9. Так и не удалось увидеть в работе математические модели для прогнозирования толщины комплексных бор-хром-титановых покрытий на сталях и определения основных технологических параметров процесса насыщения для получения покрытия с заданными толщиной и фазовым составом.
10. Разработанные автором границы концентраций компонентов в 2-х насыщающих составах, рекомендованных им для сталей с содержанием углерода до 0,4 % и более 0,4 %, по сути отличающиеся только формой (природой) хром- и титансодержащих компонентов (бориды или же ферросплавы), внезапно появляются только в п. 5.1, как и оптимизированные значения параметров ХТО: температура 920-950 °С, время 1,5-4 ч. Но если диапазоны и изменение последних параметров обосновано и описано в тексте в различных главах, то соответствующая информация для границ интервалов и значений концентраций компонентов (кроме бора, в главе 4) - отсутствует.

Тем не менее, указанные недостатки не снижают общего, положительного впечатления о работе, а на замечания и вопросы оппонента автор, безусловно сможет дать свои пояснения и ответы на защите диссертации.



## 10. Заключение

Представленная на оппонирование диссертация представляет научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, имеет научную новизну, практическую значимость и иные формальные признаки, в которой, на основании выполненных автором исследований, изложены новые научно-обоснованные технические, технологические и иные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Полученные автором результаты достоверны и непротиворечивы, выводы и рекомендации обоснованы. Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, а также в изданиях, индексируемых в Международных наукометрических базах Web of Science, Scopus. Содержание автореферата в полной мере соответствует диссертации. Проведенные исследования и новые научные результаты соответствуют паспорту научной специальности 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, в части п.п.: 2, 4, 6. Новые технические и технологические решения защищены патентами РФ на изобретения.

Таким образом, представленная к защите диссертационная работа, «Развитие теоретических и технологических основ химико-термической обработки сталей и сплавов с применением совмещенного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном» - отвечает требованиям, изложенным в п.п.: 9-11, 13-14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Иванов Сергей Геннадьевич - заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент:

А.В. Ишков

Я, Ишков Алексей Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Иванова Сергея Геннадьевича, и их дальнейшую обработку.

А.В. Ишков

20.01.2020



### Сведения об официальном оппоненте:

Алексей Владимирович Ишков, кандидат химических наук, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология конструкционных материалов и ремонт машин» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный аграрный университет», специальность 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)

Контакты: 656049, Алтайский край г. Барнаул, пр. Красноармейский, д. 98, каб. 154.;

Тел.: +7-(3852)-20-33-13;

E-mail: [tcmirm2014@yandex.ru](mailto:tcmirm2014@yandex.ru);