

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Костина Николая Анатольевича «Научно-технологические основы интенсивного азотнауглероживания из активных сред сталей штампового инструмента», представленную на соискание степени доктора технических наук по специальности 2.6.1. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Актуальность темы диссертационного исследования

Актуальность диссертационной работы Костина Н. А. не вызывает сомнений, так как она посвящена изучению механизма интенсивного одновременного насыщения сталей штампового инструмента атомами легких элементов – азотом и углеродом – для повышения времени их ресурса.

В ряде случаев таких классических методов термической обработки как закалка с последующим отпуском не достаточно для повышения комплекса механических свойств штампового инструмента. Выходом из этой ситуации может быть создание более сложнолегированных сплавов или химико-термическая обработка с целью создания модифицированного слоя, обладающего заданными характеристиками. Первый вариант является более трудозатратным и дорогостоящим, так как требует разработки и реализации технологии литья сплава новой номенклатурной позиции. В то же время химико-термическое насыщение может быть осуществлено уже для имеющихся и хорошо зарекомендовавших себя марках сталей. Одним из проблемных мест ХТО является длительность процесса, которая в случае цементации из твердого карбюризатора может достигать 20 часов для создания насыщенного слоя толщиной до 2 мм. Поэтому вопрос об интенсификации процесса ХТО, и в частности, одновременного насыщения азотом и углеродом является перспективным. Предварительный анализ метода ХТО, основанного на насыщении из покрытий показывает следующие преимущества: 1) использование нетоксичных соединений для обмазок; 2) простота и относительно невысокая стоимость используемого оборудования; 3) удобство регулирования параметров процесса; 4) получение слоев с высокой поверхностной концентрацией азота и углерода за сравнительно небольшое время обработки. Применение данной технологии для упрочнения инструментов, выполненных из штамповых сталей, сдерживается рядом факторов, таких как отсутствие сведений о составе активных сред, влияния состава и режимов насыщения на итоговый фазовый состав и свойства поверхностных упрочненных слоев, а также отсутствие технологических рекомендаций по выбору рациональных режимов обработки деталей.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

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

1. Теоретические и технологические решения по разработке насыщающих сред для получения модифицированных слоёв на штамповых сталях, позволяющие получать высокоактивные азотисто-углеродные среды, пригодные для промышленного использования. Эти среды содержат относительно дешёвые, доступные и нетоксичные компоненты и обеспечивают ускорение нитроцементации легированных штамповых сталей как при низких, так и при высоких температурах обработки.

2. Совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований, позволивших установить закономерности формирования структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования при их интенсивном азотонауглероживании в высокоактивных средах. Показаны механизмы образования и роста карбонитридных включений в легированных сталях и их морфология, а также особенности модифицированных слоёв, полученных при низких и высоких температурах нитроцементации.

3. Совокупность результатов экспериментальных исследований по изучению свойств модифицированных слоёв на штамповых сталях. Глубина и твёрдость модифицированных слоёв на различных штамповых сталях, полученных при низких и высоких температурах нитроцементации, износостойкость и ударная вязкость штамповых сталей с модифицированными слоями на поверхности

4. Технологические рекомендации по упрочнению штамповых инструментов нитроцементацией и производственная проверка эффективности предлагаемой технологии при изготовлении и ремонте штампов.

Общие выводы доказывают положения, выносимые на защиту.

В первом выводе работы на основе теоретических и экспериментальных исследований разработана высокоактивная насыщающая среда для нитроцементации штамповых сталей, позволяющая получать диффузионные слои большой толщины (сравнимой с допустимыми износами штамповых инструментов), насыщенные большим количеством твёрдофазных включений. Эта среда представляет собой твёрдое азотисто-углеродное покрытие на нитроцементуемой поверхности, где активные атомы азота и углерода при нагревании генерируются в непосредственной близости от поверхности стали и тут же поглощаются сталью в результате чего значительно увеличивается скорость насыщения стали и повышается содержание азота и углерода в диффузионных

слоях. Нитроцементующая среда для удобства нанесения на поверхности стальных деталей готовится в виде густой пасты, которая после высушивания образует твёрдое покрытие. Проведены исследования по подбору компонентов нитроцементующего покрытия и оптимизации его состава: карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 20%, железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 20%, углекислый натрий Na_2CO_3 – 10%, сажа ДГ100 – 50% (пастообразователи – растворы клеящих веществ, таких как ПВА, КМЦ, НЦ222 и др.). Разработанная среда обеспечивает нитроцементацию штамповых сталей в широком диапазоне температур, – от 550 до 950°C. При низких температурах процесс насыщения стали в предлагаемой среде приближается к азотированию, а при высоких температурах – к цементации, при этом скорость роста диффузионных слоёв увеличивается в несколько раз по сравнению с «чистыми» упомянутыми процессами. Обработку деталей с нитроцементующими покрытиями можно проводить в печах с любой бескислородной газовой атмосферой либо в герметизированных контейнерах с нейтральным наполнителем.

Во втором выводе работы установлены особенности формирования структуры модифицированных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования при низких и высоких температурах нитроцементации в высокоактивных средах. Температура нитроцементации решающим образом влияет на образование карбонитридов в диффузионных слоях. При высоких температурах нитроцементации (выше 800°C) образующаяся карбонитридная фаза имеет решётку цементита, в которой часть атомов углерода замещена атомами азота. При низких температурах нитроцементации (550...580°C) в диффузионных слоях образуется ϵ -карбонитрид с гексагональной решёткой одноимённого нитрида, где часть атомов замещена атомами углерода. При температурах нитроцементации 600...700°C в диффузионных слоях штамповых сталей образуются карбонитриды двух названных выше типов. Карбонитриды как с решёткой цементита, так и особенно с решёткой имеют очень высокую твёрдость и обеспечивают высокий упрочняющий эффект от модифицирования штамповых сталей нитроцементацией. Морфология карбонитридных частиц, образующихся в нитроцементованных слоях, полученных при высокой температуре, зависит от легирования нитроцементуемой стали, главным образом от содержания в ней хрома. Чем больше его содержание в стали, тем больше в нитроцементованных слоях карбонитридных частиц, рассредоточенных в твёрдорастворной матрице, и тем больше их форма приближается к сферической. Установлено, что насыщение стали углеродом и азотом из нитроцементующей среды на основе сажи сопровождается окислительно-восстановительными процессами, в результате чего на поверхности хромистых сталей

образуется плёнка свежевосстановленного железа. Эта плёнка способствует улучшению адгезии углерода и азота из внешней среды и тем самым значительно ускоряет нитроцементацию хромистых сталей. Азотонауглероживание при высоких температурах (820...880°C) штамповых сталей, содержащих в своём составе 1...4% Cr (5ХНМ, 5ХГС, 5ХЗГС, 6Х4М2ФС и др.), обеспечивает получение модифицированных слоёв глубиной более 1...1,5 мм за приемлемое время (3...5 часов) с содержанием карбонитридов на поверхности 45...75%. При низких температурах нитроцементации в высокоактивной среде карбонитридные фазы образуются в виде сплошных слоёв (твёрдых корок) на поверхности стали, под которыми формируются глубокие слои азотисто-углеродистого твёрдого раствора с редкими включениями карбонитридов. Толщина карбонитридной корки на сталях типа Х12Ф1, нитроцементованных при температурах 550...560°C, может составлять 0,12...0,15 мм, а толщина корки карбонитридов, полученная при температурах нитроцементации 620...650°C, может достигать 0,25...0,50 мм.

В третьем выводе рассмотрено влияние структурно-фазовых характеристик модифицированных слоёв на штамповых сталях на их физико-механические и эксплуатационные свойства. Твёрдость модифицированных слоёв на штамповых сталях, полученных высокотемпературной нитроцементацией, определяется, главным образом количеством карбонитридных включений в структуре (по правилу аддитивности). При содержании в структуре модифицированного слоя около 50% карбонитридов (на стали 5ХГС, нитроцементованной при 880°C 4 часа) твёрдость составляет HRC 60...64, а при содержании 75% карбонитридов (на более легированной стали 5ХЗГС) твёрдость составляет HRC 66...68. Изменение температуры закалки в интервале 780...900°C модифицированных слоёв с большим содержанием карбонитридов влияет на их твёрдость незначительно, так как матрица в структуре таких слоёв занимает относительно небольшой объём. Надо отметить, что повышение твёрдости модифицированных слоёв за счёт увеличения содержания в их структуре карбонитридов приводит к незначительному уменьшению ударной вязкости. Повышение температуры закалки до 1050...1150°C в сочетании с высоким отпуском 550...560°C приводит к закалке модифицированных слоёв с большим содержанием карбонитридов на вторичную твёрдость (за счёт растворения части карбонитридов в матрице). Твёрдость нитроцементованных сталей после высокотемпературной закалки может составлять HRC 58...60, а ударная вязкость может увеличиться до уровня закалённых штамповых сталей без нитроцементации. Распределение микротвёрдости по сечению модифицированных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных при высоких температурах, показывает, что она плавно уменьшается с H_{μ} 1000...1100 на поверхности до H_{μ} 450...650 во внутренних слоях. Это

совпадает с изменением содержания твёрдофазных включений в структуре таких слоёв – от максимального количества на поверхности до минимума в зоне, примыкающей к сердцевине. При низкотемпературной нитроцементации штамповых сталей (при 550...560°C) упрочняющими элементами являются поверхностные зоны, представленные в основном карбонитридом. Глубина этих зон (модифицированных слоёв) определяется температурой нитроцементации в указанном выше интервале и зависит от степени легирования нитроцементуемой стали. Глубина карбонитридных зон на сталях, нитроцементованных при температуре 650°C, превышает в 3...4 раза глубину таких зон на тех же сталях, нитроцементованных при температуре 550°C. При этом глубина карбонитридных зон, полученных при всех температурах на низколегированных сталях (например, на стали 5ХНМ), на 20...50% больше, чем на высоколегированных сталях (например, на стали Х12Ф1). Распределение микротвёрдости по сечению модифицированных слоёв на штамповых сталях, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации, показывает, что высокая микротвёрдость (H_{μ} 1100...1200) карбонитридной зоны (корки) на поверхности остаётся практически постоянной по всей её глубине. Под зоной карбонитридов микротвёрдость резко снижается и переходит к микротвёрдости сердцевины. Сравнение поверхностной микротвёрдости сталей, нитроцементованных при температурах 550...650°C и имеющих различные системы легирования, показывает, что влияние легирования сталей на эту характеристику незначительно. Высокотемпературное и низкотемпературное азотонауглероживание повышает износостойкость и противозадирные свойства модифицированных слоёв на штамповых сталях в 10...20 раз в условиях трения скольжения с недостаточной смазкой и при наличии в ней абразивных частиц. Это обусловлено наличием на поверхности трения карбонитридов цементитного типа или карбонитридов. Эти карбонитриды имеют очень высокую твёрдость и низкий коэффициент трения, что обуславливает высокую износостойкость. Износостойкость, ударную вязкость и другие эксплуатационные свойства штамповых инструментов можно изменить в широких пределах, изменяя режимы их химико-термической обработки в высокоактивной азотисто-углеродной среде и формируя, таким образом, рациональную карбонитридную структуру модифицированных слоёв на штамповых сталях.

В четвертом выводе работы предложены технологические рекомендации по упрочнению штамповых инструментов различного назначения и произведена производственная проверка эффективности их модифицирования разработанным методом химико-термической обработки. Было проведено упрочнение нитроцементацией тяжело нагруженных деталей штампа для разделения большеразмерного проката

(толщиной более 10 мм). Рабочие элементы этого штампа из стали X12Ф1 были подвергнуты нитроцементации в высокоактивной азотисто-углеродной среде при температуре 620°C. В результате на поверхности рабочих частей штампа были получены модифицированные слои, представленные карбонитридом и имеющие чрезвычайно высокую твёрдость (10...12ГПа) и износостойкость. Модифицирование разделительных штампов для разрубания крупноразмерного проката обеспечило повышение их стойкости более чем в два раза по сравнению с инструментами из той же стали (X12Ф1) после стандартной термообработки. Экономический эффект при этом составил более 1,5 млн рублей в год. Было предложено для брикетирования металлической стружки на машиностроительных предприятиях использовать пресс-формы из модифицированной конструкционной стали 30ХГТ вместо дорогой инструментальной стали X12Ф1. Модифицирование (нитроцементацию) стали 30ХГТ проводили при температуре 900°C с последующей закалкой с 850°C и отпуском при 400°C. В результате на поверхности стали образовались карбонитридные слои глубиной 1,5 мм, имеющие высокую твёрдость HRC-64...66 и достаточно высокую твёрдость KCU-39...42 кДж/м². Пуансоны и матрицы пресс-форм для брикетирования стружки, изготовленные из стали 30ХГТ и упрочнённые по оптимальным режимам, показали стойкость в 2,5 раза выше стойкости аналогичных деталей из закалённой стали X12Ф1 (150 тыс. брикетов против 70 тыс.).

Пятый вывод работы посвящен разработке высокоэффективных технологии поверхностного упрочнения штамповых инструментов и внедрению или принятию к внедрению на машиностроительных предприятиях г. Курска.

Научная новизна и достоверность работы

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Раскрыт механизм действия кислорода (продукта распада карбонатов BaCO_3 , Na_2CO_3 и др.) на поверхностные реакции при нитроцементации легированных штамповых сталей. Установлено, что кислород способствует образованию на поверхности стали тонкой плёнки чистого железа, которая активизирует адгезию атомов углерода и азота из внешней среды и тем самым значительно ускоряет процесс азотонауглероживания из активных сред, а у высокохромистых сталей (типа X12) кислород может вызвать катастрофическое окисление поверхности при температурах выше 950°C за счёт образования термодинамически устойчивых окислов хрома.

2. Установлены закономерности образования и роста частиц карбонитридной фазы в поверхностных слоях легированных штамповых сталей при азотонауглероживании в высокоактивных средах. Отмечено, что карбонитриды выделяются из пересыщенного углеродом и азотом твёрдого раствора из-за снижения уровня свободной энергии в

системе «аустенит-карбонитриды», а хром снижает термодинамическую активность углерода в аустените и способствует выделению карбонитридных частиц в диффузионных слоях при интенсивном азотонауглероживании хромистых сталей. Показано, что форма этих частиц определяется величиной поверхностного натяжения межфазных границ, на которую также влияет хром. Растворяясь в карбонитридах в больших количествах, хром усиливает связи между атомами в их кристаллической решётке и таким образом увеличивает поверхностное натяжение границы. При содержании хрома в стали уже 3...5% карбонитридные частицы в нитроцементованных слоях приобретают сферическую форму. Отмечено, что хром снижает равновесную концентрацию углерода и азота на границах аустенита и карбонитрида и уменьшает коэффициенты диффузии этих элементов в аустените, поэтому с повышением содержания хрома в сталях количество карбонитридных частиц в диффузионных слоях увеличивается, а глубина этих слоёв уменьшается.

3. Установлены закономерности влияния режимов азотонауглероживания в высокоактивных средах на структуру и фазовый состав модифицированных слоёв, а также на их износостойкость и ударную вязкость. Отмечено, что азотонауглероживание при низких температурах (550...560°C) наиболее эффективно для штампов из высокохромистых сталей X12Ф1 и др., износостойкость которых повышается в 2...2,5 раза за счёт образования на поверхности тонкой твёрдой корки ϵ -карбонитрида, а азотонауглероживание при температурах 620...660°C обеспечивает образование более глубоких карбонитридных слоёв и значительное повышение износостойкости практически всех штамповых сталей, особенно 5X2МФ, 5X3ГС, 6X4М2ФС и других сложнелегированных сталей с содержанием хрома 2...3%. Высокотемпературное азотонауглероживание (при 820...880°C) приводит к образованию на поверхности двухфазных модифицированных слоёв, насыщенных твёрдыми включениями, изоморфными цементиту (по типу металлических композитов), что повышает износостойкость инструментов из сталей 5XНМ, 5XГС и др. в 2...5 раз при удовлетворительной ударной вязкости.

4. Проведена оптимизация состава азотонауглероживающей среды для упрочнения штамповых сталей при низких и высоких температурах обработки. Высокая скорость насыщения сталей типа 5XГМ, X12Ф1 и др. азотом (и в меньшей степени углеродом) при температурах 520...650°C достигается при использовании среды, содержащей 20% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 20% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (остальное сажа). Эта скорость в 10...20 раз превышает скорость традиционного азотирования в аммиаке. При высоких температурах (820...880°C) максимальная скорость насыщения штамповых сталей углеродом (и до

0,3%N) достигается в среде, содержащей 10% $K_4Fe(CN)_6$ и 20% $BaCO_3$. Она в 2...4 раза превышает скорость газовой цементации при сравнимых температурах. 5. Установлены закономерности влияния состава азотонауглероживающей среды на активность по азоту и углероду при различных температурах. Отмечено, что наибольшую активность имеет среда на основе аморфного углерода (сажи) с азотсодержащими компонентами (карбамидом $(NH_2)_2CO$ и железосинеродистым калием $K_4Fe(CN)_6$) и кислородсодержащими компонентами (карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов).

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Проведен теоретический анализ, касающийся закономерностей процессов, происходящих в высокоактивных нитроцементующих средах на поверхности высокохромистых легированных сталей и в диффузионных слоях. Показано, что формируемые на таких сталях диффузионные слои при низких и высоких температурах способствуют развитию представлений о химико-термической обработке сталей и вносят вклад в развитие металловедения.

2. Теоретические и экспериментальные результаты исследований модифицирования поверхностных слоёв штамповых сталей путём насыщения их из активных сред до высоких концентраций азота и углерода были использованы при разработке технологических рекомендаций по упрочнению штампового инструмента. Предлагаемые технологии позволяют значительно повысить срок службы штампов различного назначения, сократить продолжительность процесса упрочнения и удешевить его по сравнению с традиционными методами модифицирования и химико-термической обработки, а также избежать экологических проблем при внедрении предлагаемых технологий в производство.

3. Проведены патентование и внедрение в производство новых способов нитроцементации и цементации поверхностных слоёв легированных штамповых сталей при различных температурах (патенты на изобретения РФ № 2501884, №2533577, № 2592339, № 2574943, № 2586178, №2600612, № 2704044, № 2714271, № 2728333).

Оценка содержания работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 290 страниц. В работе представлено 79 рисунков, 26 таблиц. Список литературы включает 239 источников.

Автореферат диссертации представлен на 44 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 условий работы штамповых инструментов как для холодной, так и горячей штамповки, рассмотрены современные материалы для изготовления штампового инструмента, проведен анализ разновидностей операций и нагрузок на штамповые инструменты, причины потери работоспособности штампов и способов повышения их устойчивости.

Во второй главе представлены используемые материалы, оборудование и приборы для проведения экспериментальных исследований.

Третья глава посвящена разработке и исследованию нитроцементующей среды для поверхностного модифицирования штамповых инструментов в условиях машиностроительного и инструментального производства.

В четвёртой главе диссертации приведены результаты исследования особенностей формирования диффузионных (модифицированных) слоёв на штамповых сталях при нитроцементации в высокоактивных средах.

В пятой главе была исследована взаимосвязь между структурой и твёрдостью модифицированных слоёв на штамповых сталях, обеспечивающихся нитроцементацией, от которых зависит работоспособность и стойкость штампов.

В шестой главе рассмотрено упрочнение нитроцементацией тяжело нагруженных деталей штампа для разделения большеразмерного проката и восстановления изношенных штамповых инструментов наплавкой металла на изношенные поверхности штампов с последующей механической обработкой для восстановления формы и размеров штамповой гравюры.

Замечания по работе:

1. В работе приводится ряд экспериментальных данных посвященных изучению различных аспектов процесса азотнауглероживания поверхностных слоев штамповых сталей, таких как состав обмазки, время и температура обработки. Однако, каждая из этих зависимостей была получена на марках сталей, отличающихся по составу легирующих компонентов. При этом сам автор работы указывает, что содержание того же хрома в сплаве может оказывать существенное влияние на итоговое распределение диффундирующих элементов в слое и распределения частиц карбидов. Следует уточнить, на сколько результаты, полученные на одной марке стали, можно использовать для прогнозирования результатов насыщения инструмента из другой марки стали.

2. В тексте диссертации используется величина толщины диффузионного слоя, однако не раскрывается, как именно эта величина определялась: по изменению микроструктуры (до какой фазы? или до материала основы), по данным микротвердости

или по данным EDX анализа. Это затрудняет анализ полученных результатов и их трактовку.

3. При обсуждении данных послойного PCA образцов в главе 5 приводится объяснение формирования аномальной фазы феррита, при этом достаточно интересным является вопрос о распределении остаточного аустенита по глубине модифицированного слоя, а также вопросы величины микронапряжений, которые также могут быть получены из данных анализа профиля дифракционных линий.

4. Автор в первой главе указывает, что в ходе горячей штамповки поверхность инструмента нагревается до температуры примерно 200°C, что должно приводить к появлению оксидного слоя на поверхности штампа. В работе отсутствуют данные о влиянии азотнауглероживания в активных средах с последующей финальной термической обработкой на коррозионную стойкость поверхности в условиях газовой коррозии.

Указанные недостатки не снижают общей положительной оценки выполненной работы.

Заключение.

В целом диссертационная работа «Научно-технологические основы интенсивного азотнауглероживания из активных сред сталей штампового инструмента» является законченной и хорошо оформленной, отличается достаточно глубокой проработкой и анализом теоретического и экспериментального материала, имеются все 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 вышеизложенного считаю, что диссертация Костина Николая Анатольевича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, заключающаяся в определении и обосновании научно-технологических основ интенсивного азотнауглероживания штамповых сталей, которое вносит значительный вклад в металловедение сплавов и развитие страны в целом.

Диссертационная работа «Научно-технологические основы интенсивного азотнауглероживания из активных сред сталей штампового инструмента» соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 26.10.2023 г.), а

