

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по перспективному развитию  
ФГБОУ ВО «Брянский государственный  
технический университет»

д.т.н., профессор



Киричек А.В.

2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет» на диссертационную работу Костина Николая Анатольевича «Научно-технические основы интенсивного азотонауглероживания из активных сред сталей штампового инструмента», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

### **Актуальность темы диссертационного исследования**

Одно из важнейших приоритетных направлений развития страны в современных условиях - укрепление технологического суверенитета, а также увеличение производства. В этом плане особую актуальность имеет все более широкое применение на промышленных предприятиях технологий обработки металлов давлением, в частности штамповки, которая позволяет значительно повысить производительность труда и уменьшить затраты на производство машиностроительной продукции.

Внедрение новых высокопроизводительных процессов штамповки, а также штамповка деталей из новых высокопрочных материалов требует использования штамповых инструментов повышенной стойкости. Решение этой проблемы может быть достигнуто модифицированием поверхностных слоёв штамповых инструментов для придания им повышенных физико-механических и эксплуатационных свойств.

Одним из эффективных способов модифицирования сталей является их химико-термическая обработка, в частности, высокоэффективная нитроцементация (азотонауглероживание). Однако азотонауглероживание легированных высокоуглеродистых штамповых сталей изучено недостаточно, что препятствует широкому использованию этого метода на практике.

Актуальность темы научных исследований, представленных в диссертации, подтверждается их связью с приоритетными научными программами развития промышленного производства в Российской Федерации:

– Указу Президента РФ от 01.12.2016 г. № 642 «О Стратегии научно-технологического развития РФ», в частности об обеспечении перехода к передовым производственным технологиям и новым материалам;

– Распоряжению Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 3684-р «Программа фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период (2021-2030 годы)» в части разработки научных основ создания новых материалов с заданными свойствами и функциями.

Актуальность представляется выполнением работы в рамках гранта Президента РФ «НШ – 596. 2022. 4».

Таким образом актуальность диссертационной работы Н.А. Костина не вызывает сомнений.

### **Общая характеристика и анализ работы**

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

Автором выполнено глубокое теоретическое и экспериментальное исследование процессов, происходящих при азотонауглероживании штамповых сталей с различными системами легирования в насыщающих средах, имеющих повышенную активность по азоту и по углероду в широком диапазоне температур. Исследовано влияние такой обработки на структуру и свойства

штамповых сталей и установлены технологические параметры, обеспечивающие получение заданных свойств.

В ходе исследования были получены следующие результаты:

– разработана высокоактивная насыщающая среда для азотонауглероживания штамповых сталей, позволяющая за относительно короткое время обработки получать диффузионные слои различной толщины, сравнимой с допустимыми износами штамповых инструментов, при этом слои обладают повышенной твёрдостью, износостойкостью и остаточными напряжениями сжатия. Предлагаемая среда представляет собой твёрдое азотисто-углеродное покрытие, наносимое на упрочняемые поверхности в виде пасты. Эта среда содержит в своём составе аморфный углерод (сажу), карбамид, железосинеродистый калий и карбонаты бария или натрия, и при нагревании (в интервале температур 550... 950°C) генерирует активные атомы азота и углерода. Благодаря тому, что эти атомы образуются в непосредственной близости от поверхности стали, они тут же поглощаются этой поверхностью, чем объясняется высокая активность и большая скорость насыщения сталей элементами внедрения.

– установлены закономерности формирования структуры и фазового состава модифицированных слоёв на различных штамповых сталях при их нитроцементации в активной среде. При высоких температурах обработки (выше 800°C – в режиме цементации) в структуре диффузионных слоёв образуются карбонитриды, изоморфные с цементитом, в мартенситно-аустенитной матрице. При низких температурах (550...650°C – в режиме «мягкого азотирования») в диффузионных слоях образуются сплошные корки твёрдых карбонитридов, изоморфных  $\gamma'$  -  $\epsilon$  - или  $\xi$  - нитридам, с глубокими подслоями азотистого феррита или мартенсита.

– установлены особенности процесса совместного насыщения легированных сталей азотом и углеродом от индивидуального насыщения их этими элементами. При азотонауглероживании сталей большую роль в ускорении процесса играют окислительно-восстановительные реакции, в

результате которых на поверхности (над слоем карбонитридов образуется плёнка свежевосстановленного железа, которая обладает повышенными адгезионными свойствами и усваивает большое количество углерода и азота из внешней среды. При азотонауглероживании возможна диффузия насыщающих элементов через корку карбонитридов цементитного типа, которые, за счёт переменного содержания в них азота и углерода, имеют довольно широкие области гомогенности по этим элементам, что отсутствует у чистых карбидов, имеющих строго определённый состав. Морфология карбонитридных частиц в нитроцементованных слоях зависит от степени легирования стали хромом. Последний, хорошо растворяясь в карбонитриде и имея более высокий модуль упругости, способствует увеличению поверхностного натяжения границы карбонитридной фазы и её искривлению. Уже при содержании 2,5...3% Cr частицы карбонитридов в диффузионных слоях приобретают сферическую форму.

– найдены корреляционные зависимости между составом нитроцементующей среды, режимами азотонауглероживания и легированием упрочняемых сталей, глубиной и твёрдостью диффузионных слоёв, полученных высоко- и низкотемпературной нитроцементацией. Глубина карбонитридных зон на сталях, нитроцементованных при температуре 550°C в течение двух 2-х часов, соответствует глубине азотированных слоёв, полученных при той же температуре за 15 часов. Нитроцементация при температуре 650°C способствует увеличению глубины нитроцементации в 3...4 раза, высокотемпературная (850°C) нитроцементация – в 10 раз. Глубина карбонитридных зон и общая глубина диффузионных слоёв, полученных при всех температурах на низколегированных сталях (типа 5ХНМ), на 20...50% больше, чем на высоколегированных сталях (типа Х12Ф1). Максимальная микротвёрдость нитроцементованных слоёв ( $H_{\mu} 1100...1200$ ) наблюдается на поверхности, в зоне карбонитридов, затем микротвёрдость постепенно снижается по направлению к сердцевине изделия по мере снижения содержания в слое карбонитридов.

– показано, что высокотемпературное и низкотемпературное азотонауглероживание сталей значительно повышает износостойкость и противозадирные свойства поверхностных слоёв. Особенно большой эффект наблюдается в условиях трения скольжения при недостаточной смазке, загрязнённой абразивными частицами. Это обусловлено наличием на поверхности стали большого количества высокотвёрдых карбонитридов, которые имеют низкие коэффициенты трения. Износостойкость, ударную вязкость и другие эксплуатационные свойства штамповых инструментов можно изменять в широких пределах, изменяя режимы их азотонауглероживания в высокоактивной среде и формируя таким образом рациональную структуру модифицированных слоёв на штамповых сталях для различных инструментов.

– разработаны технологические рекомендации по упрочнению штамповых инструментов различного назначения и проведена производственная проверка предлагаемых технологий. Упрочнение тяжелонагруженных деталей вырубного штампа из стали X12Ф1 нитроцементацией при 620°C позволило повысить стойкость штампа примерно в 2 раза. Для прессформ, используемых для брикетирования металлической стружки, была использована нитроцементованная конструкционная сталь 30ХГТ вместо дорогой инструментальной стали X12Ф1. Нитроцементация названной конструкционной стали при температуре 900°C обеспечила высокую стойкость прессформ, превышающую стойкость таких же прессформ из закалённой стали X12Ф1 более чем в 2 раза.

Новые технологические решения были запатентованы и внедрены на ряде предприятий г. Курска с высоким экономическим эффектом: Курское ОАО «Электроагрегат» - 2,15 млн. руб/год; ООО «АПЗ-20» - 2,8 млн. руб/год, АО «Курский завод крупнопанельного домостроения им. А.Ф. Дериглазова» - 2,5 млн. руб/год; ООО «Курский завод Светодиод» - 1,8 млн. руб/год.

Нитроцементация стальных изделий в пастообразной среде, благодаря возможности значительного ускорения процесса обработки и получения модифицированных поверхностных слоёв повышенной твёрдости и

износостойкости, имеет хорошие перспективы широкого внедрения на машиностроительных и инструментальных предприятиях.

#### **Научная новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**

В результате проведённых исследований автором реализован научный подход к решению проблемы повышения стойкости штамповых инструментов путём создания на поверхности модифицированных слоёв, насыщенных твёрдыми фазами и отличающихся повышенной твёрдостью и износостойкостью. Такое модифицирование достигается путём интенсивного азотонауглероживания в высокоактивной среде.

Проведена оптимизация состава азотонауглероживающей среды на основе мелкодисперсной сажи с добавлением азотсодержащих компонентов (карбамида и железосинеродистого калия). Высокая скорость насыщения сталей типа 5ХГМ, Х12Ф1 и других азотом (и в меньшей степени углеродом) при низких температурах 550...650°C достигается при содержании в насыщающей среде 20% карбамида  $(\text{NH}_2)_2 \text{CO}$  и 20% железосинеродистого калия  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . При температурах 850...900°C максимальная скорость насыщения штамповых сталей углеродом (насыщение азотом до ~0,3%) имеет место в среде, содержащей 10 %  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 20% углекислого бария  $\text{BaCO}_3$  в качестве активизирующей добавки. Все исследования являются новыми, на состав насыщающих сред получены патенты.

Установлены закономерности влияния режимов азотонауглероживания в высокоактивных средах на структуру, фазовый состав модифицированных слоёв, а также на их твёрдость, износостойкость и ударную вязкость. Азотонауглероживание при низких температурах (550...560°C) наиболее эффективно для высокохромистых сталей типа Х12, износостойкость которых повышается в 2 ...2,5 раза за счёт образования на поверхности тонкого слоя  $\epsilon$ -карбонитрида, обладающего очень высокой твёрдостью и низким коэффициентом трения. Обработка при температурах 620...660°C обеспечивает

образование глубоких и твёрдых модифицированных слоёв, отличающихся очень высокой износостойкостью практически на всех штамповых сталях, особенно на сложнелегированных высокопрочных сталях 5Х2МФ, 5Х3ГС, 6Х4М2ФС и им подобных. Высокотемпературное азотонауглероживание (при 820...880°С) приводит к образованию на поверхности двухфазных модифицированных слоёв большой глубины, насыщенных твёрдыми включениями, изоморфными с цементитом (по типу металлических композитов), что повышает износостойкость низколегированных сталей 5ХНМ, 5ХГС в несколько раз, при достаточно высокой ударной вязкости (на уровне закалённых сталей). Высокотемпературная обработка особенно эффективна для упрочнения молотовых штампов.

Установлены закономерности образования и роста частиц карбонитридов в диффузионных слоях штамповых сталей при интенсивном азотонауглероживании легированных сталей. Форма таких частиц определяется величиной поверхностного натяжения межфазных границ, на которую влияет хром. Чем больше в составе стали хрома, который хорошо растворяется в карбонитридах, тем более форма карбонитрида приближается к сферической, а размеры его уменьшаются.

Раскрыт механизм ускоряющего действия карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, добавляемых в азотонауглероживающую среду. При высокой температуре эти карбонаты ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и др.) разлагаются с выделением атомарного кислорода, который реагирует с железом и легирующими элементами, образуя тонкую плёнку шпинели (сложного окисла) с переменным составом, через которую возможна диффузия железа из сердцевины к поверхности. Чистое железо на поверхности активизирует адгезию атомов азота и углерода из внешней среды и тем ускоряет азотонауглероживание. У высокохромистых сталей кислород, выделяемый карбонатами, может вызвать катастрофическое окисление поверхности из-за повышенной химической активности хрома. Такое окисление проявляется при

повышенных температурах, поэтому высокотемпературная нитроцементация высокохромистых сталей нецелесообразна.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается принятой в диссертации методологией исследования, включающей современное исследовательское оборудование и взаимодополняющие методы исследования. Достоверность подтверждается апробацией результатов и основных положений работы на 20 международных и всероссийских научных конференциях за период с 2011 года по настоящее время, а также положительным внедрением некоторых технологий в производство.

**Значимость полученных результатов для развития науки** заключается в выполнении комплекса теоретических и экспериментальных исследований, по результатам которых получены новые сведения о механизмах протекания структурных и фазовых превращений в легированных сталях при насыщении их элементами внедрения, а также о закономерных связях параметров структуры многофазных материалов (модифицированных слоёв) с их свойствами.

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Несомненным достоинством работы является то, что основные научные результаты доведены до практического применения. Разработанные высокоактивные пастообразные среды, дешёвые и нетоксичные, могут быть использованы не только для модифицирования штампов, но и для поверхностного упрочнения большого спектра стальных изделий.

Низкотемпературная нитроцементация в пасте (в режиме «мягкого азотирования») может быть использована для повышения стойкости металлорежущих, деревообрабатывающих и других инструментов вместо дорогой карбонитрации в расплавах цианистых солей. Кроме того, низкотемпературные технологии могут быть использованы для повышения износостойкости деталей машины из конструкционных сталей, работающих в



условиях интенсивного трения при недостаточной смазке (различного рода валы, зубчатые колёса, оси, элементы цепных передач и др.).

Высокотемпературная нитроцементация, обеспечивающая получение глубоких модифицированных слоёв с большим количеством твёрдых карбонитридов в вязкой матрице, может быть использована для поверхностного упрочнения стальных деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания. Это детали сельскохозяйственных, строительных, дорожных машин, рабочие органы металлургического оборудования и многих других подобных устройств.

Надо отметить, что нитроцементация в пастообразных средах особенно удобна в условиях мелкосерийного производства, в том числе в условиях сервисных предприятий, поскольку может быть реализована на самом простом термическом оборудовании.

#### **Замечания по диссертации**

1. Научную новизну работы можно было бы сформулировать более лаконично и конкретно. В частности, в п.3. рекомендуется отметить, что «была разработана новая классификация режимов азотонауглероживания по степени влияния на структуру и свойства в зависимости от режима ХТО и марки стали» и далее коротко изложить концепцию разработанного автором классификационного подхода.

2. Излишне пространно сформулированы разделы заключения 1-4, при этом они содержат в том числе и общеизвестные данные. Пункт 5 дублирует информацию, представленную п. 4, их можно было бы объединить.

3. Некорректно называть в работе стали ШХ15 и 30ХГТ штамповыми. Марки штамповых сталей регламентируются ГОСТ.

4. Не полностью раскрыт в диссертации этап подготовки образцов для металлографических исследований. Не понятно, чем травили шлифы, как шлифовали и полировали. Так как в исследованиях уделено особое внимание

уделено анализу содержания хрома в поверхностных слоях сталей, использование, например, пасты ГОИ для полирования образцов может приводить к ошибкам при спектральном анализе.

5. Акцент исследований смещен на анализ нитроцементованного слоя после насыщения. Так как изделия из штамповых сталей, как правило, термически упрочненные, научное и практическое значение имеют ответы на следующие вопросы: что происходит со структурой слоя в процессе закалки и отпуска, каково количество остаточного аустенита в нитроцементованном слое, как нитроцементованный слой влияет на прокаливаемость сталей?

6. Для исследования автором выбрано излишнее количество штамповых сталей, многие из которых имеют идентичные системы легирования, что повлекло за собой многословность и некоторую эклектичность диссертации. Работа ничего бы не потеряла, если бы исследование было проведено на двух-трех марках сталей – представителей с последующим переносом найденных закономерностей на другие марки сталей.

7. При разработке пастообразной среды было бы целесообразно более подробно исследовать влияние толщины азотисто-углеродного покрытия на поверхности стали, а также состава наполнителя в нитроцементационных контейнерах на результаты нитроцементации. Это облегчило бы формулирование технологических рекомендаций и внедрение упрочняющих технологий в производство.

8. Оценка технико-экономической эффективности предложенных технологий в сравнении с другими известными методами поверхностного упрочнения украсила бы работу.

Сделанные в процессе анализа и обсуждения работы замечания не снижают научную значимость диссертационного исследования и в целом не влияют на полученные автором результаты, разработанные теоретические положения и практические рекомендации, представленные в диссертации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Костина Николая Анатольевича является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача – повышение стойкости штамповых инструментов для повышения эффективности штамповочного производства.

Личный вклад автора состоит в научной постановке задач исследования, в выполнении теоретических и экспериментальных исследований по изучению и разработке нитроцементующих сред повышенной активности, а также по исследованию влияния азотонауглероживания на структуру, фазовый состав и свойства штамповых сталей с различными системами легирования и различного назначения. Кроме того, лично автором выполнена обработка результатов исследований и их анализ, а также написание патентов, статей и монографии.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы. Оформление диссертационной работы отвечает установленным требованиям. Диссертация написана грамотным научно-техническим языком, что подтверждает эрудицию и высокую квалификацию автора.

Основные результаты диссертационного исследования достаточно полно опубликованы в научных рецензируемых журналах и в материалах научных конференций: одна монография, 16 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ по профилю защищаемой диссертации, 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы Scopus и WoS. По результатам исследований получено 9 патентов на изобретения РФ, материалы диссертации докладывались на 20 научных конференциях.

Актуальность избранной темы не вызывает сомнений. Представленные научные положения, выводы и рекомендации обоснованы.

По научному уровню полученных результатов и по содержанию представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 – 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор Костин Николай Анатольевич заслуживает присуждения учёной степени доктора технических

наук по специальности 2.6.1 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Диссертационная работа Костина Николая Анатольевича и отзыв ведущей организации обсуждены на расширенном заседании кафедры «Машиностроение и материаловедение», с участием сотрудников кафедры «Триботехническое материаловедение и технологии материалов», а также представителей кафедр Учебно-научного технологического института и Учебно-научного института транспорта. На заседании присутствовали 8 докторов и 14 кандидатов технических наук, из них 4 доктора и 6 кандидатов технических наук по рассматриваемой специальности.

Протокол заседания кафедры № 3 от 13.10.23

Заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», к.т.н., доцент  
Петраков Олег Викторович

Профессор кафедры «Машиностроение и материаловедение», д.т.н. (2.6.1), профессор  
Макаренко Константин Васильевич

*Контактная информация:*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Брянский государственный технический университет»*

*Адрес: 241035, Россия, г. Брянск, бул. 50 лет Октября, 7*

*Телефон / факс: +7 (4832) 56-09-05 / 56-29-39,*

*E-mail: [rector@tu-bryansk.ru](mailto:rector@tu-bryansk.ru)*

