

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.т.н., профессора

Скотниковой Маргариты Александровны

на диссертационную работу

Сердюка Никиты Александровича

на тему «Разработка технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с

использованием защитных флюсов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по

специальности 05.16.09 –

«Материаловедение (машиностроение)»

Актуальность. Замена дорогостоящей высоколегированной нержавеющей стали на углеродистую с коррозионностойким никелевым покрытием, безусловно, является привлекательным решением для нефтехимической отрасли, обеспечивающим работоспособность трубопроводной арматуры, детали которой непосредственно контактируют с различными агрессивными средами. На сегодняшний день, технология получения диффузионных покрытий в расплавах легкоплавких металлов в вакууме и защитных газовых средах не нашла широкого применения. Поэтому автор данной работы предлагает решение **актуальной** задачи в разработке технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов.

Целью данной работы явилась разработка научных положений и технологии диффузионной металлизации стальных изделий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечей с воздушной средой и защитных флюсов для получения коррозионностойких покрытий.

Для достижения цели в работе поставлены **следующие задачи**:

1. Анализ и обобщение теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертации.

2. Разработка научных положений и технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов на стальных изделиях с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

3. Выполнение термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

4. Определение технологических параметров процесса диффузионной металлизации, обеспечивающей получение качественных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

5. Проведение экспериментальных исследований по разработанным научным положениям и предложенной технологии формирования

ОТЗЫВ

ВХ. № 514 -9 от 03.12.21
АУ УС

диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

6. Оценка качества получаемых диффузионных покрытий и их эксплуатационных характеристик.

Поставленные автором работы задачи соответствуют цели исследования.

Научная новизна работы:

1. Научно обоснована и экспериментально доказана возможность получения диффузионных покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов в электропечах с воздушной средой при использовании защитных флюсов.

2. Определение состава защитного флюса, путем термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, обеспечивающего получение качественных коррозионностойких диффузионных никелевых покрытий.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертации **Сердюка Н.А.** последовательно и четко поставлены цель, задачи, которые позволяют достичь поставленной цели. Конкретно сформулированные задачи, ориентированные на практическую направленность научного исследования, соответствует выводам работы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, базируется на:

- достаточном объеме проанализированной автором научной литературы (117 источников);
- продуманным плане исследований, соответствующих методологических подходов;
- Полученном свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Выводы и рекомендации, сделанные автором исследования по результатам работы, соответствуют поставленным задачам, базируются на выполненных исследованиях из полученного автором материала.

Полученные в работе результаты и основные научные положения являются объективными и обоснованными.

Апробация результатов. Работа апробирована на 8 международных и всероссийских конференциях по тематике диссертационной работы.

Публикации по работе. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 10 печатных работах, в том числе в 1 статье – в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (далее – Перечень ВАК), в 1 статье – в издании, входящем в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Анализ опубликованных работ автора по теме диссертации показывает соответствие содержания опубликованных в научных изданиях работ основным результатам диссертации. Основное содержание диссертации достаточно полно отражено в автореферате.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, библиографического списка, включающего 117 наименований. Изложена на 101 странице машинописного текста и содержит 21 рисунок и 26 таблиц.

Достоверность полученных результатов подтверждается высокой сходимостью результатов теоретических, лабораторных и экспериментальных исследований, а также основывается на применении стандартизированных методов определения качества покрытий, определения их микротвердости, коррозионной стойкости и применение тонких методов изучения структуры и фазового состава покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработаны научные положения по обеспечению защиты поверхности стальных изделий и транспортного расплава от высокотемпературного окисления при осуществлении диффузионной металлизации в воздушной среде электропечи с использованием защитных флюсов.

2. На основании термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций разработаны принципы оценки использования защитных флюсов, компоненты которых взаимодействуют с оксидами, образующимися на поверхности стальных изделий и транспортного расплава, при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации.

3. Определено, что при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обеспечивается получение качественных диффузионных покрытий, состоящих из твердых растворов никеля с железом переменной концентрации с фазами Fe_3Ni и FeNi .

4. Установлено, что разработанная технология формирования диффузионных металлических покрытий подходит для нанесения никелевых покрытий, защищающих детали нефтехимического оборудования от коррозионного воздействия агрессивной среды.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе установлено, что из числа различных методов химико-термической обработки, диффузионная металлизация в расплавах легкоплавких металлов является наиболее эффективной для нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации одновременно как на внутренние, так и на наружные поверхности. Отмечено, что диффузионная металлизация в легкоплавких металлических расплавах при изотермических условиях позволяет получать качественные покрытия, точно воспроизводящие форму насыщаемых деталей.

Показано, что существующие технологии получения диффузионных покрытий в жидкометаллических расплавах не нашли широкого применения, так как предполагают использование вакуумного оборудования и защитных газовых сред. Заявлено, что необходима корректировка технологического процесса диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов при использовании электропечей с воздушной средой. Предложено использование защитных флюсов при осуществлении технологии получения диффузионных покрытий в жидкометаллических расплавах с использованием электропечей с воздушной средой, также как в сварочных процессах флюсы используют для защиты жидкой ванны свариваемого металла от окисления.

Сформулированы необходимые требования к защитным флюсам при их использовании в диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов. Определено, что для выбора эффективного флюса необходимо произвести термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

Во второй главе приведены химические составы, механические и физические свойства используемых материалов в данном исследовании. Объектами исследования являлись цилиндрические образцы из стали 45. Основой легкоплавкого транспортного расплава являлся свинец марки С0. В качестве диффузионного элемента применялся никель марки НП1. Для защиты поверхности образцов и транспортного расплава от высокотемпературного окисления применялись флюсы следующих составов: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$; $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Приведен перечень необходимого оборудования для проведения диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов, металлографического анализа полученных покрытий, определения их микротвердости, химического состава и коррозионной стойкости. Для осуществления проведения высокотемпературной диффузионной металлизации была использована модернизированная печь СШОЛ-10/11. Толщину, структуру и строение диффузионных покрытий определяли и исследовали на металлографическом микроскопе Axio Observer Alm. Содержание и распределение химических элементов по сечению диффузионного покрытия и прилегающей зоне исследовали на энергодисперсионном без азотного спектрометра Inca X-Act. Измерение микротвердости диффузионных покрытий осуществляли на микротвердомере ПМТ-3.

Подготовительный этап предполагает плавление компонентов транспортного расплава в стальном тигле в электропечи и последующее его остывание на воздухе, плавление исследуемого флюса и его разлив на остывшую поверхность транспортного расплава. Затвердевший транспортный расплав со слоем защитного флюса нагревается в печи и выдерживается для насыщения диффузионным элементом при заданной температуре. Механически обработанный до шероховатости Ra 2,5 стальной образец обезжиривается

бензином и помещается в отверстие цилиндрического штока загрузочного устройства.

В период основного этапа шток с закрепленным цилиндрическим образцом опускается через слой расплавленного флюса в расплавленный транспортный расплав. Далее осуществляется диффузионное насыщение образца в течение заданного времени при необходимой температуре.

На заключительном этапе по истечению времени, отведенного для насыщения, шток с закрепленным образцом извлекается из пространства электропечи. Затем образец охлаждается на воздухе до температуры окружающей среды.

В третьей главе представлено теоретическое обоснование выбора состава транспортного расплава, технологических параметров процесса диффузионной металлизации, защитных флюсов.

Предварительный выбор состава транспортного расплава и технологических параметров процесса жидкофазной диффузионной металлизации производился на основании анализа литературных данных. Окончательный выбор был произведен с помощью разработанной компьютерной программы, определяющей состав транспортного расплава и продолжительность процесса диффузионной металлизации.

Для осуществления процесса диффузионной металлизации с использованием $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ применялся температурный режим изотермической выдержки при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4,5 ч., с использованием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4 ч. Для оценки возможности защиты поверхности образца и транспортного расплава от высокотемпературного окисления в воздушной среде электропечи проводили термодинамический расчет взаимодействия компонентов исследуемых флюсов и оксидов на поверхности изделия и транспортного расплава путем расчета изобарно-изотермического потенциала данных реакций. Согласно результатам расчета, используемые флюсы способны удалить эти оксиды. Для получения никелевого покрытия толщиной 30 мкм на стали 45 при температурах $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $950\text{ }^\circ\text{C}$ в электропечи с воздушной средой были определены необходимые технологические параметры диффузионной металлизации, полученные с помощью разработанной компьютерной программы.

В четвертой главе для возможности сравнительной оценки эффективности защитного действия используемых флюсов, изучали структуру поверхностного слоя образцов, прошедших весь цикл диффузионного насыщения никелем в расплаве свинца, но без защиты флюсом. При анализе микроструктур отчетливо видна нарушенная геометрия поверхности образцов вследствие высокотемпературного коррозионного поражения, ненасыщенные диффузионным элементом участки, небольшие участки с фрагментами никеля на поверхности. Использование буры в качестве защитного флюса обеспечивает получение никелевого покрытия, средняя толщина которых составила 9–10 мкм. Однако, из-за недостаточной газонепроницаемости флюса, покрытия получились пористыми, что приводит к получению некачественного покрытия. Процесс диффузионного никелирования при использовании смеси

солей $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ в качестве защитного флюса сопровождался активным парением. При исследовании микроструктуры было выявлено, что данный флюс не удаляет в полной мере оксидные пленки с поверхности образца и транспортного расплава. При использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ получено однослойное, однородное, беспористое, равномерно распределенное по всей поверхности образца покрытие. Средняя толщина никелевого покрытия составила 20–22 мкм.

Исследования химического состава, микротвердости, коррозионной стойкости проводились на трех образцах с покрытиями, полученными при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. По данным спектрального анализа, полученные покрытия содержат до 42 % никеля на поверхности. При таком содержании насыщаемого элемента основу покрытия составляют твердые растворы никеля в железе с фазами Fe_3Ni и FeNi . Плавное изменение свойств покрытия от поверхности вглубь основного металла выявлено у покрытий со структурой твердого раствора. Микротвердость верхней части поверхностного слоя соответствует микротвердости упорядоченного твердого раствора FeNi , содержащего до 42 % никеля. Микротвердость средней части увеличена за счет образования упорядоченного твердого раствора Fe_3Ni , содержащего до 21 % никеля. По изменению микротвердости определена толщина диффузионного слоя, равная в среднем 30–33 мкм. Согласно результатам проведенного исследования распределения микротвердости по глубине никелевого покрытия, полученного при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, определено, что максимальная величина микротвердости составила 2980 МПа. Определено, что под видимой границей покрытия располагается диффузионная зона толщиной 10–11 мкм, микротвердость которой постепенно убывает до значений, характерных для основного металла.

Оценивалась коррозионная стойкость исследуемых образцов в 10 и 40 % водных растворах KOH при температуре 20 °С в течение 2016 ч. Также были проведены исследования на коррозионную стойкость сталей с никелевыми покрытиями и без покрытий в 10 % водном растворе NaCl и в 5 % водных растворах HCl и H_2SO_4 при температуре 20 °С в течение 720 ч. Установлено, что нанесение никелевого покрытия увеличивает коррозионную стойкость углеродистой стали в 10 % водном растворе KOH в 5 раз; в 40 % водном растворе KOH в 10 раз; в 10 % в водном растворе NaCl в 2 раза; в 5 % водном растворе HCl в 15 раз; в 5 % водном растворе H_2SO_4 в 10 раз.

Выводы

Основные научные результаты и практические рекомендации отражены в следующих выводах:

1. Разработаны научные положения и технология формирования диффузионных покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

2. Выполнен термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых

флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

3. Определены технологические параметры процесса диффузионной металлизации, обеспечивающие получение качественных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

4. Проведены экспериментальные исследования по разработанным научным положениям и предложенной технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

5. Определено, что при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обеспечивается получение качественного диффузионного покрытие, состоящего из твердых растворов никеля с железом переменной концентрации с фазами Fe_3Ni и FeNi , содержащие до 42 % никеля на поверхности.

6. Проведена оценка качества получаемых диффузионных покрытий и их эксплуатационных характеристик. Установлено, что полученное однослойное, однородное, беспористое, диффузионное никелевое покрытие, точно воспроизводящее форму покрываемого образца, характеризующееся равномерной толщиной 20–22 мкм. Определено, что, максимальная величина микротвердости покрытия составила 2980 МПа.

7. Установлено, что нанесение диффузионных никелевых покрытий увеличивает коррозионную стойкость углеродистых сталей в 10 % водном растворе KOH в 5 раз; в 40 % водном растворе KOH в 10 раз; в 10 % в водном растворе NaCl в 2 раза; в 5 % водном растворе HCl в 15 раз; в 5 % водном растворе H_2SO_4 в 10 раз.

8. Разработанные процесс и технология диффузионной металлизации предлагаются для широкого применения в машиностроении с целью повышения эксплуатационных характеристик деталей нефтехимического оборудования, работающих в условиях воздействия коррозионных сред.

9. Требуется оформить необходимую техническую и технологическую документацию для возможности применения разработанного технологического процесса получения коррозионностойких покрытий на стальных изделиях.

Полученные результаты при разработке технологии диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов в дальнейшем позволяют грамотно осуществлять процесс получения коррозионностойких покрытий при изготовлении ответственных деталей нефтехимического оборудования.

Диссертация соответствует критериям, установленным в разделе 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

По материалам диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации и в автореферате (см. рис. 1- 4) представлены интересные результаты по металлографическому исследованию никелевых покрытий и структуры металла основы ст. 45 при применении разных режимов отжига и защитных флюсов, однако:

- на всех рисунках отсутствуют масштабные линейки, что затрудняет количественную оценку структурных составляющих;

- хотелось бы, чтобы автор пояснил, почему размер зерен стали 45 после диффузионной металлизации при 950°C, 4 часа и использовании рекомендуемого флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, оказался значительно больше (рис. 4), по сравнению с размером зерен ст.45 после использования флюса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (950 °C, 4 ч), рис. 2 и без флюса (950 °C, 4 ч), рис. 1;

2. На рис. 2.1 (стр. 39 диссертации) представлен чертеж образца для нанесения и изучения диффузионных покрытий. Однако, из подрисуночной подписи, текста диссертации и ссылки [62] не ясна форма и *толщина* правой части образца $\varnothing 10$ длиной 15 мм, предназначенной для изготовления металлографического шлифа. Отсутствует схема вырезки образцов. Неясно какой стороной образец начинал погружение в слой защитного флюса и далее в транспортный расплав;

3. В главе 2 (Методика и материалы, раздел 2.4, стр.50) автор пишет, что «коррозионные потери определяли взвешиванием образцов до и после испытания на аналитических весах модели WA-33 [117] с точностью до $\pm 0,5$ мг в лабораторных условиях при относительной влажности окружающего воздуха 30–80 % и температуре (20 $\pm$ 2) °C».

- Однако, в главе 4 (Анализ коррозионной стойкости) ни в автореферате, ни в диссертации такие результаты не представлены;

4. В главе 3 на стр. 11 автореферата, автор пишет, что «Предварительный выбор состава транспортного расплава и технологических параметров процесса жидкофазной диффузионной металлизации производился на основании анализа литературных данных. Окончательный выбор был произведен с помощью разработанной компьютерной программы, определяющей состав транспортного расплава и продолжительность процесса диффузионной металлизации. Хотелось бы, чтобы автор пояснил - разработанная компьютерная программа, основана на литературных данных или на экспериментально полученных группой авторов?

5. В главе 4 на стр. 16 автореферата, в таблице 1 (Коррозионная стойкость стали 45 без покрытия и с никелевым покрытием) не отражено время испытаний. Хотелось бы, чтобы автор пояснил, почему коррозионные испытания в водных растворах КОН проводились в течение 2016 ч., а в водных растворах NaCl в течение 720 ч.

Заключение по диссертационной работе

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы и не подвергают сомнению ее основные выводы, которые подтверждены результатами экспериментальных исследований.

«Диссертация «Разработка технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение), соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор – Сердюк Никита Александрович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)».

Официальный оппонент, профессор
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт - Петербургский
политехнический университет Петра Великого»,
доктор технических наук, профессор



Скотникова
Маргарита
Александровна

Телефон: +7 (921) 987-87-52

E-mail: skotnikova@mail.ru

29.11.2021 г.

Адрес: ФГАОУ ВО «СПбПУ», 195197,
Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.29

