

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дн инж. Цанка Димитрова Дикова

Доктор на науките по научна специалност „Материалознание и технология на машиностроителните материали“

Факултет по Дентална медицина
Медицински Университет – гр. Варна

Определена за рецензент със заповед на Ректора на ТУ-Габрово №3-01-191/29.04.2021 г. на дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ в:

Област на висше образование: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.6. Материали и материалознание

Докторска програма: „Материалознание и технология на машиностроителните материали“

Автор: инж. Иван Ангелов Винеv

Катедра: „Машиностроителна техника и технологии“

Тема: “Дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди“

Научен ръководител: доц. д-р инж. Иван Митеv

1. Актуалност на дисертационния труд

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е посветен на изследването на свойствата на образци от системата Fe-C-Cu, изработени чрез методите на праховата металургия и дифузионно обогатени с бор. Технологията за производство чрез прахова металургия се характеризира с редица предимства, най-важното от които е възможността за получаване на детайли със сложна форма от разнообразни сплави практически без отпадък. Използването на прахове като изходен материал обуславя получаването на изделия от чисти метали, сплави и композити, характеризиращи се с широка гама от физични и механични свойства. Допълнително предимство се явява възможността за повишаване свойствата на така получените детайли чрез различни видове допълнителни обработки – термични, химико-термични, механични. Това обуславя широкото приложение на праховата металургия за производство на заготовки и изделия в инструменталното производство и други отрасли на промишлеността, както и нейното развитие през последните години. Един бърз преглед на публикациите в Google Scholar за периода 2010-2020 г. показва над 100 статии по темата “powder metallurgy, Fe-C-Cu alloy”. Това предопределя и актуалността на тематиката.

2. Познаване на проблема

Настоящият дисертационен труд се състои от 153 стр., 66 фигури и 24 таблици. В него са използвани 182 литературни източника, от които 120 са на кирилица и 62 на латиница (от тях 26 уебсайта). Делът на цитираните книги и учебници е 72% (112 бр.), за сметка на научните статии – 28% (44 бр.). Голяма част от използваните статии – 26 бр. са на ръководителя на докторанта. Информацията, която е залегнала в основата при решаване на проблемите, е от сравнително голям период 1970 г. – 2020 г., като максимален е делът на публикациите между 1980 – 2000 г. (93 броя). Има само 2 статии от последните 5 години – 1 от 2016 г. и 1 от 2020 г. с автор ръководителят на докторанта. Направеният анализ показва, че са използвани основните постановки и достижения предимно на български и руски учени, докато световният опит, особено в последните 10 години, е слабо изучен.

3. Методика на изследването

В дисертационния труд са използвани стандартни и конвенционални методики за изработване и борирание на образците, определяне на плътност и ситов анализ, микроструктурен

анализ на изследваната сплав, измерване микротвърдост и износоустойчивост, качествен и количествен фазов анализ, определяне на грапавост и якост на огъване. Заедно с това, устойчивостта на окисляване е оценена чрез разработена в катедра „МТТ“ към ТУ-Габрово методика. Направена е оптимизация на резултатите с помощта на методика за оптимизиране на технологични обекти по метода на приведените симплексни решетки. Така подобрите стандартни, конвенционални и разработени методики на изследване позволяват да се решат адекватно задачите, поставени в дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Представената ми за рецензия работа по структура отговаря на изискванията за дисертационен труд за придобиване на ОНС „доктор“. Тя се състои от въведение, пет глави, приноси, литература и публикации по темата на дисертацията.

Във Въведението обикновено е направено кратко представяне на тематиката и проблемите, които ще се изследват по-нататък в дисертацията. Във въведението е дадено личното отношение на автора и не е необходимо да се цитират литературни източници.

В Глава I е направен **литературен обзор** на същността и особеностите на праховата металургия, начина на легиране и основните легиращи елементи в праховата металургия, основните видове термични и химико-термични обработки на прахови материали. В края на главата са направени изводи, в които са обобщени фундаменталните постановки на технологията прахова металургия и на допълнителните видове обработки, с които се повишават свойствата на детайлите, получени чрез нея. **Липсва критичен анализ на достиженията в тази област в световен мащаб, особено в последните 10 години.** Това води до **недостатъчно убедителна обосновка на актуалността на проблема и на дефинираните в края на обзора цел и задачи на дисертацията.**

Целта на настоящата работа е да се разработи състав за дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu в полупрозрачни насищащи среди. Дефинирани са 11 задачи, които, изпълнени в логическа последователност, допринасят за успешно постигане на целта.

В Глава II са дадени характеристиките на използваните материали, методиките за изработване и бориране на образците, както и методиките за изследване на физичните и механичните свойства. Методиките са обяснени точно, ясно и кратко.

В Глава III “Разработване на състав за бориране на прахови образци от системата Fe-C-Cu” са представени резултатите от термо-динамичния анализ на възможните химични реакции при бориране на праховометалургични образци в полупроницаеми среди и оптимизиране състава на средата за бориране. Потвърдено е, че при химико-термично обработване на полупроницаеми прахови конструкционни материали на желязна основа в полупроницаеми насищащи среди с нарастване на пористостта нараства скоростта на формиране на дифузионните слоеве. Освен това, в процеса на дифузионно обогатяване може да се получи частично или пълно заличаване на откритите и проходни пори, в резултат на което скоростта на формиране на дифузионните слоеве да намалее в следствие превръщането на насищаната матрица от проницаема в полупроницаема и дори непроницаема. Доказано е, че заличаването на повърхностната и проходна пористост при химико-термично обработване на проницаеми материали е в пряка зависимост от вида на дифундиращият елемент и вида на синтероването – дали е твърдофазно или протича при наличие на течна фаза. На базата на термодинамичен анализ е предложен химизъм на процеса за отделяне на елементарен бор. Разработен е и оптимизиран състав за бориране на полупроницаеми праховометалургични образци от системата Fe-C-Cu в полупроницаема среда, съдържаща боракс - Na₂B₄O₇, силициев карбид - SiC и калиевбихромат – K₂Cr₂O₇.

В Глава IV „Кинетика и фазов състав на дифузионните слоеве“ са показани механизма на образуване, структурата и фазовия състав на боридните слоеве, проследена е кинетиката на тяхното нарастване и са определени дифузионните константи при бориране на легиран с мед аустенит. Доказано е, че с намаляване плътността на образците от 7,00 до

5,80g/cm³ се повишава дебелината на дифузионният слой, но намалява количеството на фазата FeV в него. Освен това, увеличаване на процентното съдържание на мед от 0 до 2,5% води до нарастване дебелината на боридните слоеве, а при количества на мед в матрицата повече от 2,5% дебелината на формираните слоеве намалява, тъй като по границите на железните частици се формират сегрегации от мед, които възпрепятстват дифузията на бора в желязото. Потвърдено е, че при всички изследвани режими на бориране, независимо от химичния състав на образците, формираните дифузионни слоеве запазват своята иглеста структура, но в сравнение с тази при плътните материали тя е по-слабо изразена. С нарастване плътността на образците намалява дебелината на формираното дифузионно покритие, докато с нарастване на температурата и продължителността на насищане тя нараства. Определени са, стойностите на енергията на активация - Q и на предекспоненциалният множител – D₀ и са разработени изрази за теоретично пресмятане на дифузията на бор в легиран с мед аустенит.

В Глава V „Свойства на борираните образци от системата Fe-C-Cu“ са изследвани микротвърдостта, износоустойчивостта, окалино- и топлоустойчивостта на дифузионния слой. Установено е, че микротвърдостта на боридните слоеве зависи от плътността на образците, техният фазов състав и се изменя в границите 14 500÷19 000MPa. След бориране в подслоя на насищаните материали се формира твърд разтвор на бора в желязото, перлитна структура с концентрация на въглерод около 0,6% и включвания на ε-фаза, а стойностите за микротвърдостта в този участък варират в границите 4500÷6200MPa. В сравнение с ненаситените образци, борираните образци притежават 8÷10 пъти по-висока износоустойчивост, като максимална износоустойчивост притежават слоеве, изградени от фазата Fe₂B с включвания от високоборидната фаза FeV. Доказано е, че с увеличаване плътността на образците тяхната окалиноустойчивост нараства 1,7 пъти за ненаситените образци и 3 пъти при борираните.

Констатациите в изводите към отделните глави и заключението от дисертационния труд са адекватни на поставените задачи. Използването на стандартни, конвенционални и разработени изследователски и експериментални методики гарантират достоверност на резултатите, върху които се градят приносите на дисертационния труд.

5. Характеристика и оценка на приносите

Предложените в дисертационния труд приноси са значими от научно-приложна и приложна гледна точка. Научно-приложните приноси са 14, а приложните - 3. Те са основно в сферите на създаване на нови материали, доказване с нови средства на съществени нови страни на вече съществуващи научни проблеми, получаване и доказване на нови факти, както и на потвърдителни факти.

1) Научно-приложни приноси:

- **С оригинален характер:**

- *Създаване на нови класификации, методи на изследване, нови материали, нови конструкции, технологии:*

- 1.1. Разработен е състав за дифузионно обогатяване с елементарен бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди, несъдържащи хлориди.

- *Доказване с нови средства на съществени нови страни на вече съществуващи научни проблеми и теории:*

- 1.2. Разработени са изрази за теоретично пресмятане на дифузията на бор в легиран с мед аустенит в зависимост от плътността на праховите образци и концентрацията на мед в тях.

- *Получаване и доказване на нови факти:*

- 1.3. Установено е, че елементарен бор се отделя в резултат от възстановяването на борният анхидрид с елементарен натрий в присъствието на кислород. Наличието на

значително количество кислород прави възможно разлагането на криолита до двунатриев окис.

- 1.4. Доказано е, че увеличаването на количеството мед в сплавите от системата Fe-C-Cu води до нарастване параметъра на кристалната решетка на желязото от 2,8660Å при 100%Fe до 2,8695Å при образци с 96,6%Fe, 0,4%C и 3,0%Cu.
 - 1.5. Доказано е, че зародиши на фазата Fe₂B и тяхното нарастване се фиксират след първите 20÷40min на насищане, независимо от плътността на образците, а зародиши на високоборидната фаза се образуват след първите 20min на насищане при образци с плътност 7,00g/cm³ и след първите 60min на насищане при образци с плътност 5,80g/cm³.
 - 1.6. Доказано е, че заличаването на повърхностната и проходна пористост при химико-термично обработване на полупроницаеми и проницаеми материали е в пряка зависимост от вида на дифундиращият елемент и вида на синтероването – дали е твърдофазно или протича при наличие на течна фаза.
 - 1.7. Доказано е, че на бориране в полупроницаеми среди могат да се подлагат и окислени праховометалургични образци.
 - 1.8. Доказано е, че добавянето до 2,0%Cu към Fe-C матрица води до намаляване стойностите за Q до 20% и активиране на дифузионните процеси.
- **С потвърдителен характер:**
 - 1.1. Потвърдено е, че в процеса на дифузионно обогатяване може да се получи частично или пълно заличаване на откритите и проходни пори, в резултат на което скоростта на формиране на дифузионните слоеве да намалее в следствие превръщането на насищаната матрица от проницаема в полупроницаема и дори непроницаема.
 - 1.2. Потвърдено е, че при бориране на прахови конструкционни материали, независимо от химичният състав на изследваните образци, формираните дифузионни слоеве запазват своята иглеста структура, но в сравнение с тази при плътните материали тя е по-слабо изразена, което е резултат от наличието на остатъчна пористост в насищаната матрица.
 - 1.3. Потвърдено е, че медта, която не образува собствени бориди след насищане, се концентрира в подслоя под формата на ε фаза – преситен твърд разтвор на медта в α-Fe.
 - 1.4. Потвърдено е, че с нарастване на температурата и продължителността на насищане нараства дебелината на дифузионното покритие независимо от плътността на образците и концентрацията на мед в тях.
 - 1.5. Потвърдено е, че микротвърдостта на боридните слоеве зависи от плътността на насищаните образци, техния фазов състав и се изменя в границите 14 500÷19 000 МРа.
 - 1.6. Потвърдено е, че боридните дифузионни слоеве са устойчиви при работа във въздушна среда до температури от порядъка на 900÷950°C.

2) Приложни приноси:

- **С оригинален характер:**
 - 2.1. Разработени са графични зависимости за определяне състава на насищащата среда при съдържание на 2,0% мед и 0,4% въглерод в зависимост от дълбочината на дифузионният слой при зададена твърдост.
 - 2.2. Разработени са графични зависимости за определяне износоустойчивостта на формираните покрития при образци с различна плътност в зависимост от продължителността на износване.
 - 2.3. Разработени са кинетични криви за определяне окалиноустойчивостта на боридните покрития посредством нарастване масата на наситените образци при температура 600°C.

От представените научно-приложни приноси, 8 са с оригинален характер и 6 с потвърдителен, а от приложните – всичките 3 са оригинални. **От научно-приложната група не мога да приема принос 1.6. от оригиналните приноси, както и приноси 1.1. и 1.2. от потвърдителните, тъй като са свързани с микроструктурни промени, за които няма преки доказателства в дисертационния труд.** Приложните приноси, свързани с разработените графични зависимости и кинетични криви, се отнасят по-скоро за влиянието на различните параметри върху микротвърдостта, износването и окалиноустойчивостта на изследваните образци, отколкото до определяне на състав на насищаща среда или свойства. Като цяло, **останалите приноси са значими от научно-приложна и приложна гледна точка** и ги приемам.

От научна гледна точка мога да открия оригиналните научно-приложни приноси 1.1. и 1.2. за разработения състав за дифузионно обогатяване с елементарен бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu и за изразите за теоретично пресмятане на дифузията на бор в легиран с мед аустенит. **Те с успех могат да бъдат внедрени в научно-изследователската работа и производствената практика.**

6. Преценка на публикациите и личния принос на докторанта

Съгласно списъка от дисертацията, резултатите от научната работа са публикувани в 7 статии. Една от статиите е на български език, останалите 6 - на английски. Шест от статиите са публикувани в сборници на конференции и научни списания в България и 1 в чужбина (Латвия). Една от статиите е самостоятелна и на 1 дисертантът е първи автор. Резултатите от изследванията са представени на 4 научни форума в България и един в Латвия. Няма данни за цитирания и импакт-фактор.

Големият обем експериментална работа, както и ролята на самостоятелен и първи автор в 2 от статиите, говорят за личното участие на докторанта. Разработеният научен труд показва, че той е усвоил разнообразни съвременни методики за изследване. С настоящата работа дисертантът доказва, че може успешно да се справя и да провежда самостоятелна научно-изследователска работа.

7. Автореферат

Представеният автореферат е с обем от 42 стр., като по структура и съдържание отговаря на необходимите изисквания.

8. Критични бележки по дисертацията

Към дисертационния труд имам следните обобщени **критични бележки и препоръки**, които в никакъв случай не намаляват неговата значимост, а биха били от голяма полза на кандидата за прецизиране на неговата работа в бъдеще:

- В дисертационния труд са дефинирани 11 задачи. Прави впечатление, че няма съответствие между поставените задачи и наименованията на главите, в които е представено тяхното изпълнение, което създава известни затруднения. Редно е задачите да бъдат обобщени до 3-4 на брой, чиито наименования да съответстват на наименованията на отделните глави. Като всяка задача може да се състои от по няколко под-задачи.
- В научната работа е необходимо проблемите да се изучават чрез използване на разнообразни методики, което от една страна е убедително доказателство за правилността на направените констатации, а от друга - позволява комплексно и цялостно решаване на проблемите. В настоящата дисертация изводите се базират на резултатите предимно на рентгеноструктурен анализ и на изследваните свойства, докато металографският анализ, който е много важен в случая, е слабо приложен.
- В Глава III посочените констатации за промяна на микроструктурата на дифузионния слой не са потвърдени убедително от доказателствен материал. Редно е първо да се покаже структурата на изходните образци (преди бориране), получени при различните технологични режими. След това да се дадат снимки с

микроструктури на дифузионните слоеве на всеки елемент при различна пористост.

- В Глава IV липсват убедителни доказателства от металографска гледна точка за промяна на дебелината и микроструктурата на дифузионния слой в зависимост от плътността, съдържанието на мед и технологичните параметри. Необходимо е да се покажат и сравнят микроструктурите на дифузионния слой при всички изследвани параметри, или ако констатациите се дължат на изследванията на други автори, то те да се цитират.
- В Глава V е редно да се дадат убедителни данни за макро- и микроструктурата при изследване на отделните свойства на материала и дифузионния слой. Ако в т.5.1. има снимки за измерванията на микротвърдостта, те ще покажат връзката между микроструктура и твърдост и ще потвърдят констатацията за микроструктурата на преходния слой. Означението за микротвърдост във всички графики е Н_μ. Как се означава твърдостта на материалите?
- Необходимо е да се прави по-задълбочен анализ на получените резултати и на причините, довели до тях, който да е на основата на достиженията в световен опит.
- Да се даде по-голяма гласност на резултатите чрез представянето им на конференции в чужбина и публикуване в международни научни издания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд на инж. Иван Ангелов Винеv на тема „Дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Si в полупроницаеми насищащи среди“ представлява едно изследване на проблематика с актуално научно и практическо приложение. Големият обем експериментална работа, **получените резултати и приноси с научно-приложна и приложна насоченост** ми дават основание да твърдя, че **представеният дисертационен труд отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ.**

На основание на горе-изложеното предлагам на научното жури, **да присъди образователната и научна степен "доктор" на инж. Иван Ангелов Винеv** в област на висше образование 5. Технически науки, професионално направление 5.6. Материали и материалознание, докторска програма: „Материалознание и технология на машиностроителните материали“.

05.05.2021 г.

Варна

Изготвил рецензията:/п/.....

(проф. дн инж. Цанка Дикова)