

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской
академии наук (ИСМАН)

Профессор, чл.-корр. РАН

М.И. Алымов

2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича на тему: «Получение многофункциональных ионно-плазменных покрытий с использованием СВС- композиционных материалов», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы

Диссертационная работа Кирюханцева-Корнеева Ф.В. посвящена созданию защитных (жаростойких, коррозионностойких, износостойких) и функциональных (оптически прозрачных) наноструктурных покрытий, получаемых методами ионно-плазменного осаждения с использованием композиционных СВС-материалов, предназначенных для повышения ресурса работы и эксплуатационных характеристик ответственных изделий машиностроения, подвергающихся воздействию трения, износа, эрозии, высоких температур и агрессивных сред.

Несмотря на разнообразие экспериментальных методов нанесения и составов исследуемых защитных покрытий для различного назначения можно отметить, что работа выделяется своей связанностью всех разделов и направлена на получение многокомпонентных покрытий (содержащих до шести элементов). Последовательное усложнение состава покрытий ориентировано на получение плотной наноструктуры, определяющей получение уникального набора свойств получаемых покрытий. Многокомпонентность состава вызывает необходимость использования и многокомпонентных электродов для получения покрытий.

Для получения многокомпонентных электродов автором был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Эта технология позволяет эффективно получать широкий спектр керамических, металлокерамических и металлических композиций пригодных для нанесения защитных покрытий различного функционального применения. Разработанные автором покрытия и технологические параметры их нанесения не оставляют сомнений в их перспективности и востребованности в различных отраслях промышленности что обеспечивается уникальным набором полученных свойств и подтверждается зарегистрированными РИД и актами внедрения.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Кирюханцева-Корнеева Ф.В. состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация представлена на 347 страницах, содержит 53 таблицы, 164 рисунка. Список использованной литературы содержит 352 источника.

Во введении показана актуальность проблемы, представлены научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором описаны структурные особенности и раскрыт уникальный потенциал многокомпонентных и наноструктурированных покрытий, рассмотрены современные методы модификации поверхности, показана перспективность магнетронного напыления, катодного испарения и комбинированных технологий. Проведен обзор методов изготовления многокомпонентных мишеней для использования в процессах физического осаждения из паровой фазы и описаны преимущества самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для синтеза целевых композиционных мишеней. Сформулированы цель и задачи представленной работы.

Во второй главе описаны используемые катодные СВС-материалы, разработанные ионно-плазменные вакуумные технологии, экспериментальные и опытно-промышленные установки нанесения покрытий, приборы и методики исследования структуры и свойств покрытий. Особое внимание уделено исследованию плёнок при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

В третьей главе приведены результаты исследования нанокompозитных покрытия на основе TiBN и TiCN, легированные кремнием, алюминием и хромом, для повышения стойкости металлообрабатывающего инструмента. Лучший комплекс свойств достигается для покрытий со структурой nc-TiCrN/a-CrB₂/a-BN и nc-TiCrCN/a-SiCN/a-C (nc-нанокристаллиты, a-аморфная фаза) с содержанием Cr в диапазоне 11-14 ат.%, в которых

сочетание твёрдости на уровне 30 ГПа, относительно низкого коэффициента трения 0.45-0.53, приведённого износа $0.4-1.5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$, термической стабильности обеспечивается нанокпозиционной структурой, а рост жаростойкости до температур 800-1000°C связан с формированием при нагреве защитных поверхностных плёнок на основе оксида хрома. Разработаны покрытия TiCrAlCN , получаемые при распылении в Ar/Ar+N_2 СВС-мишеней с общей формулой $\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-x}\text{AlC}$ ($x=0, 0.5, 1.5$ и 2). Установлено, что введение азота приводит к снижению размера кристаллитов карбидных фаз в 10-100 раз и повышению твёрдости на 13-82 %, упругого восстановления на 12-60 %. Жаростойкость покрытий возрастают с увеличением доли хрома, вследствие образования защитных слоев из оксидов хрома и алюминия. В покрытиях Me-B-N (Me: Cr, Ti, Zr), полученных из боридных СВС-мишеней, обнаружен положительный эффект легирования азотом, способствующего подавлению столбчатого роста зерен, снижению размера кристаллитов боридной фазы, выделению фазы h-BN , что увеличивает трещиностойкость, адгезионную прочность (критическая нагрузка L_{c2} до 90 Н), снижает коэффициент трения до 0.3 и приведённый износ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$.

В четвёртой главе описываются наноккомпозитные и аморфные покрытия на основе MoSi_2 , ZrB_2 , SiC для защиты жаропрочных материалов (никелевые СЛС-сплавы, углеродные композиты) от высокотемпературного окисления. Получены новые составы покрытий, обладающие высокой жаростойкостью в диапазоне температур 1000-1200°C и кратковременно выдерживающие нагрев до 1400-1700°C, что обеспечивается высокой концентрацией кремнийсодержащих фаз, являющихся источниками для формирования защитных плёнок на основе SiO_2 при нагреве. Установлена линейная зависимость предельных рабочих температур от концентрации кремния в покрытиях MoSiB . Покрытия MoSiB с содержанием кремния 63 ат.% и бора 4 ат.% превосходят MoSi_2 по жаростойкости, обеспечивая снижение толщины оксидного слоя в 4 раза (1200°C) и 25 раз (1500°C). Введение Zr и Hf при нагреве приводит к подавлению образования и распространения трещин, а также формированию защитных слоёв $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$, ZrSiO_4 и $\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2$, HfSiO_4 . Жаростойкость покрытий ZrSiB составляет 1400-1500°C, что существенно выше, чем у ионно-плазменных покрытий ZrB_2 , которые полностью окисляются при 700°C. По данным высокотемпературных испытаний на ползучесть покрытия MoSiB и ZrSiBN повышают прочностные свойства жаропрочных никелевых СЛС-сплавов марок АЖК и ЭП741НП.

В пятой главе описаны результаты исследования многослойных покрытий на основе карбидов титана и хрома со связкой NiAl , а также на основе MoSi_2 и ZrB_2 , осаждаемые ионно-плазменными методами с применением электроискровых (ЭИЛ) подслоев для повышения износостойкости и коррозионной стойкости изделий из относительно мягких материалов (сталь, никелевые сплавы). Установлено, что двух- и трехслойные покрытия, обеспечивают

снижение плотности тока коррозии в 1.7-5 раз и уменьшение глубины окисления в 1.3-7.5 раз соответственно в жидких и газовых средах по сравнению с однослойными ЭИЛ-покрытиями за счет эффекта залечивания трещин плёнками, наносимыми ионно-плазменными методами. Относительно толстый нижний электроискровой слой с высокой адгезионной прочностью обеспечивает повышение износостойкости многослойных покрытий в условиях трения-скольжения и циклического ударно-динамического нагружения. Проведены испытания на металлургическом производстве, подтвердившие положительный эффект применения многослойных покрытий, получаемых по двухступенчатой технологии.

В шестой главе приведены результаты исследования структуры и свойств оптических покрытий ZrBN и ZrSiBN для модификации поверхности изделий оптических устройств и компонентов лазерной техники. Установлены закономерности влияния содержания азота в газовой смеси на оптические характеристики покрытий, связанные с объёмной долей аморфных фаз BN и BN+SiN_x. Коэффициент пропускания покрытий ZrBN в диапазоне длин волн 350-950 нм повышается с 0 до 99% при повышении содержания азота с 0 до 100%. Применение многокомпонентных СВС-материалов и оптимальных режимов ионно-плазменного осаждения позволило разработать оптически-прозрачные бескислородные покрытия, превосходящие известные оксидные покрытия по скорости осаждения на порядок, а также по износостойкости в условиях абразивного воздействия в 1.5-2.5 раза. Комплексные исследования разработанных покрытий, в том числе с использованием нагрева ламелей образцов в режиме in-situ в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с держателем Gatan 652, позволили установить высокую термическую стабильность структуры разработанных покрытий составов ZrBN до температуры 1000°C. Частичная кристаллизация аморфных покрытий ZrBN с образованием фаз c-ZrB₁₂, h-ZrB₂ и h-BN происходит лишь при достижении температуры 1000°C.

Завершают работу общие выводы, отражающие основные результаты и позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе впервые получены следующие наиболее важные научные результаты:

- 1) Установлены закономерности влияния легирующих добавок (Si, Cr, Al, Ni) на структуру и свойства покрытий TiBN и TiCN, заключающиеся в формировании нанокпозиционных покрытий TiCrBN и TiCrSiCN, состоящих из нанокристаллитов ГЦК-фазы nc-TiCr(C)N и аморфных фаз a-CrB/a-BN или a-SiCN/a-C, с содержанием Cr 11-14 ат. %, и обеспечивающих сочетание высокой твёрдости (до 30 ГПа), износостойкости (приведённый

износ не более $1.5 \cdot 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹), наличие диффузионно-барьерных свойств, термической стабильности и жаростойкости до 800-1000°C, что определяет защитные функции покрытий в условиях высокоскоростного сухого резания.

- 2) Установлено влияние азота и хрома на структуру и свойства покрытий, полученных магнетронном распылением СВС-катодов из МАХ-фаз $Ti_xCr_{2-x}AlC$. Введение азота приводит к снижению размера кристаллитов карбидных фаз в 10-100 раз и повышению твёрдости на 13-82 %, упругого восстановления на 12-60 %. Жаростойкость покрытий возрастают с увеличением доли хрома, вследствие образования защитных слоев из оксидов хрома и алюминия. Найдены условия формирования покрытий со структурой МАХ-фаз при осаждении с последующей термообработкой.
- 3) В покрытиях Me-B-N (Me: Cr, Ti, Zr), полученных методом магнетронного распыления с использованием боридных СВС-мишеней, обнаружен положительный эффект легирования азотом, заключающийся в том, что азот подавляет столбчатый рост зерен, снижает размер кристаллитов боридной фазы, способствует выделению фазы h-BN, что увеличивает трещиностойкость, адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой (критическая нагрузка L_{c2} до 90 Н), снижает коэффициент трения до 0.3 и приведённый износ до $1 \cdot 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹.
- 4) Разработаны жаростойкие кремнийсодержащие покрытия на основе $MoSi_2$, ZrB_2 и SiC , предназначенные для защиты ответственных узлов из жаропрочных материалов (углеродных композиционных материалов, никелевых и молибденовых сплавов). Благодаря нанокompозитной/аморфной структуры и высокой концентрации кремнийсодержащих фаз покрытия повышают рабочую температуру поверхности до 1000-1200°C, выдерживают кратковременное (до 10 мин) воздействие при 1400-1700°C.
- 5) Установлена линейная зависимость жаростойкости покрытий Mo-Si-B от концентрации кремния, что связано с формированием защитного слоя Si:B:O, а легирование покрытий гафнием и цирконием повышает высокотемпературную трещиностойкость покрытий за счёт подавления роста кристаллитов h-MoSi₂.
- 6) Получены двух- и трехслойные покрытия $TiAlCNi$ и $CrAlCNi$, высокая коррозионная стойкость которых в жидких и газовых средах обусловлена эффектом залечивания/герметизации поверхностных дефектов (микротрещин, частиц капельной фазы) в результате нанесения слоев методами ионно-плазменного осаждения, тогда как нижний электроискровой подслоем обеспечивает высокую износостойкость в условиях трения-скольжения и циклического ударно-динамического нагружения. Получены жаростойкие покрытия $MoSiB$ и $CrAlSiB$ с ЭИЛ-подслоем $ZrSiB$, позволившие уменьшить глубину окисления никелевого сплава в 12 и 40 раз при 900°C.

7) Разработаны оптически-прозрачные высокотемпературные покрытия ZrBN и ZrSiBN с твёрдостью 10-15 ГПа, коэффициентом пропускания 60-90 % и показателем преломления 1.97-2.68 при длинах волн 500-2500 нм. Эффект оптической прозрачности покрытий обусловлен образованием аморфных фаз переменного состава BN и SiN_x с температурной начала процесса кристаллизации 1000°C, подтвержденного методом *in situ* при нагреве фольг в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

Практическая значимость выполненных исследований подтверждена актами и протоколами испытаний разработанных покрытий. По результатам испытаний установлено, что по износостойкости твёрдые нанокпозиционные покрытия TiCrBN и TiCrSiCN превосходят традиционные покрытия TiN в 7 раз на операциях фрезерования (сталь X12BФ) и точения (сталь 12X18H10T). Установлен эффект снижения потери массы при окислительном нагреве углеродных материалов в 1.7-2 раза за счёт осаждения разработанных покрытий составов SiBCN и MoSiB. Испытания оптически-прозрачных покрытий составов ZrBN и ZrSiBN, показали, что по стойкости к истиранию покрытия превосходят базовые оксидные покрытия в 1.5-2 раза и могут быть рекомендованы к применению в деталях конструкционной оптики. Подготовлены и зарегистрированы технологические инструкции на разработанные способы ионно-плазменного осаждения. Зарегистрированы ноу-хау и патенты на составы и способы нанесения покрытий. Результаты диссертации внедрены в учебно-образовательный процесс.

Степень обоснованности и достоверности научных положений

Научные положения, выводы и рекомендации диссертации обоснованы и достоверны, поскольку они базируются на широком анализе мировых достижений в области наноструктурных покрытий и методов модификации поверхности, большом объеме экспериментальных исследований с достижением выдающихся научных результатов. Применен профессиональный многопрофильный подход, обеспеченный использованием многокомпонентных СВС-материалов для процессов распыления-испарения в вакууме, современных технологий создания наноструктурированных плёнок и покрытий, научно-обоснованного комплексного легирования функциональными элементами, а также использованием набора современных аналитических и инструментальных методов, включая рентгенофазовый анализ в режиме скользящего пучка, растровую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, инфракрасную и оптическую эмиссионную спектроскопию, методик измерения твёрдости, модуля упругости, коэффициента трения, износостойкости,

электрохимических свойств, жаростойкости и термической стабильности, оптических коэффициентов пропускания и отражения, показателя преломления.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям, публикации и апробации

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, логично определены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий, так и текста, их описывающего. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 88 статьях в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень журналов, рекомендованных ВАК, из них 85 и 68 входят также в базы данных Scopus и Web of Science, имеется 8 ноу-хау и 2 патента. Результаты диссертационной работы Кирюханцева-Корнеева Ф.В. обсуждались на ведущих международных научно-технических конференциях, посвящённых керамическим материалам, наноматериалам, покрытиям, ионно-плазменным технологиям.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные результаты работы в части нанокomпозиционных покрытий с высокой твёрдостью, износо- и жаростойкостью могут быть реализованы с целью повышения ресурса работы твёрдосплавного инструмента, производимого на АО «КЗТС». Жаростойкие покрытия MoSiB и SiBCN могут быть рекомендованы для практического использования на предприятиях, занимающийся выпуском изделий из углеродных композитных материалов: АО «НИИГрафит», АО «УНИИКМ». Предложенный в работе метод, совмещающий стадии магнетронного напыления и электроискрового легирования, а также новые электродные материалы перспективны для реализации на производственных участках поверхностного упрочнения на предприятиях авиакосмической отрасли, таких, как АО «НПО Энергомаш им. академика В.П. Глушко».

Диссертация Кирюханцева-Корнеева Ф.В. будет полезна для ознакомления специалистам, работающим в области инженерии поверхности, получения новых тонкоплёночных наноматериалов с применением ионно-плазменных методов. Результаты работы могут быть использованы при обучении аспирантов по направлению «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

При общей положительной оценке диссертационной работы Кирюханцева-Корнеева Ф.В. имеются следующие вопросы и замечания:

1. При эксплуатации изделий для высокотемпературных применений могут возникать проблемы, связанные с разрушением покрытий вследствие напряжений, вызванных разницей в КТР подложек из металлов и сплавов и керамическими покрытиями. Каким образом данная проблема была решена в работе?
2. Связаны ли фазовые составы применяемых СВС-материалов и осаждаемых при их распылении/испарении покрытий? Были ли в процессе выполнения работы получены покрытия, содержащие уникальные структурные составляющие, не встречающиеся в консолидированных материалах?
3. В работе, как правило, применялись лабораторные установки, с источниками, оснащёнными катодами диаметром 120 мм. Как решена проблема масштабирования процессов нанесения покрытий, насколько успешно технология может быть перенесена на промышленные установки?
4. В работе отсутствует сравнительный анализ для разработанных покрытий (в системах MoSiB и ZrSiB) и для известных промышленно применяемых покрытий типа MCrAlY (M=Ni, Co) в качестве термобарьерных на никелевых жаропрочных сплавах, не ясно имеется ли преимущества и по каким параметрам?
5. В презентации следовало бы привести схему базового процесса магнетронного напыления, который является ключевым в данной работе и служит отправной точкой для остальных разработанных методов нанесения покрытий: магнетронного напыления с ионной имплантацией и магнетронного напыления с внешней ионизацией. Присутствуют некоторые неточности. Так, на слайде 12 формулировка «СВС-синтез» не применяется и является ошибочной.
6. В тексте автореферата и презентации отсутствует информация о том, какой диапазон толщин покрытий может быть достигнут для разработанных покрытий.
7. Азот в состав покрытий вводился на стадии распыления СВС-мишеней. Были ли проведены эксперименты, где применялись СВС-мишени, содержащие азот в связанном виде?

Заключение

Сделанные замечания не влияют на положительную итоговую оценку диссертационной работы Кирюханцева-Корнеева Ф.В. Работа выполнена на высоком научном уровне. Цели и задачи диссертационной работы достигнуты, работа имеет

научную и практическую значимость, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Диссертационная работа «Получение многофункциональных ионно-плазменных покрытий с использованием СВС-композиционных материалов» по актуальности, научной новизне, объему, уровню опубликованных работ, практической значимости, достоверности и степени обоснованности выводов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор, Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5 - «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича на заседании секции Ученого совета ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» « 23 » ноября 2022 г., протокол № 15.

Данные ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН). Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8
Тел.: +7(496)5246376, e-mail: isman@ism.ac.ru

Председатель секции Ученого совета ИСМАН, главный научный сотрудник Лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН, доктор технических наук, профессор

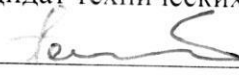

Юхвид Владимир Исаакович

Рецензент

И.о. Главного научного сотрудника ИСМАН, доктор технических наук по специальности 01.04.17 химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества


Санин Владимир Николаевич

Ученый секретарь ИСМАН кандидат технических наук


Петров Евгений Владимирович