

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ

по защите диссертации Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича на тему: «Получение многофункциональных ионно-плазменных покрытий с использованием СВС-композиционных материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и состоявшейся в НИТУ «МИСИС» 20 декабря 2022 года.

Диссертация принята к защите Диссертационным советом НИТУ «МИСИС» 19 сентября 2022 года, протокол №4.

Диссертация выполнена в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) и на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСИС» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Научный консультант – Штанский Дмитрий Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник НУЦ СВС, заведующий НИЦ «Неорганические наноматериалы», профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, НИТУ «МИСиС».

Экспертная комиссия утверждена Диссертационным советом НИТУ «МИСИС» (протокол № 4 от 19.09.2022) в составе:

1. Еремеева Жанна Владимировна, д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), НИТУ «МИСИС» – председатель комиссии;
2. Громов Александр Александрович, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Катализ и переработка углеводородов», НИТУ «МИСИС»;
3. Лёвина Вера Васильевна, д.т.н., профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ «МИСИС»;
4. Ракоч Александр Григорьевич, д.х.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, НИТУ «МИСИС»;
5. Верещака Алексей Анатольевич, д.т.н., с.н.с., Федеральное государственное автономное учреждение науки «Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук» (ИКТИ РАН);
6. Шляпин Сергей Дмитриевич, д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение и технология обработки материалов», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»;
7. Калита Василий Иванович, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией физикохимии и технологии покрытий, Федеральное государственное учреждение науки Институт

металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

В качестве ведущей организации утверждено Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ФГБУН ИСМАН) г. Черноголовка, Московская область.

**Экспертная комиссия отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана научная концепция** создания нового поколения многокомпонентных наноструктурных сверхтвердых износостойких покрытий на основе тугоплавких соединений металлов IV-VI групп, полученных ионно-плазменным осаждением с использованием композиционных СВС-мишеней, путём рационального легирования элементами Si, B, Al, Cr, Ni, N, C, позволившая выявить новые закономерности формирования нанокompозитных структур, обладающих высокой термической стабильностью, стойкостью к высокотемпературному окислению и воздействию агрессивных сред

**предложены усовершенствованные ионно-плазменные методы:** магнетронное напыление на постоянном токе с ионной имплантацией для модификации границы раздела покрытие – субстрат, что позволило повысить адгезионную прочность (до уровня 90 Н), и ионной бомбардировкой поверхности пучком высокоэнергетических металлических ионов при распылении керамических мишеней с низкой электропроводностью, позволившей увеличить степень ионизации плазмы и скорость осаждения покрытий.

**доказана перспективность** и эффективность практического использования многокомпонентных покрытий различного назначения с нанокристаллической, аморфной или нанокompозитной структурой, полученных методами магнетронного напыления на постоянном токе, высокоомощного импульсного магнетронного напыления, ионного распыления и импульсного катодно-дугового испарения, для повышения износостойкости металлообрабатывающего инструмента и жаростойкости и ответственных изделий в машиностроении.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**экспериментально доказаны положения** о том, что введение азота в процессе магнетронного распыления многокомпонентных мишеней на основе MAX-фаз в системе Ti-Cr-Al-C приводит к снижению размеров кристаллитов в 10 -100 раз, повышению твердости на 13-82% и упругого восстановления на 12-60%, а мишеней на основе систем

Me-B-N (Me=Cr Ti Zr)- способствует подавлению столбчатого роста зерен, снижению размера кристаллитов боридной фазы, выделению фазы h-BN, что увеличивает трещиностойкость адгезионную прочность, снижает коэффициент трения и приведенный износ.

**изучены причинно-следственные связи** между элементным, фазовым составом, структурой многокомпонентных ионно-плазменных покрытий на основе MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, SiC и закономерностями формирования защитных барьерных слоев, обеспечивающих максимальный уровень высокотемпературной окислительной стойкости. Установлена линейная зависимость жаростойкости от концентрации кремния с достижением предельных значений рабочих температур при 63 ат.%Si и 4 ат.% В. Покрытия в системе Mo-Si-B превосходят Mo-Si по жаростойкости за счет формирования защитной плёнки боросиликатного стекла Si:B:O, обеспечивая снижение толщины оксидного слоя в 4 раза (1200°C) и в 25 раз (1500°C). Дополнительное легирование цирконием и гафнием приводит к подавлению образования и распространения трещин, а также формированию защитных пленок на основе силиката циркония и гафния ZrSiO<sub>4</sub> и HfSiO<sub>4</sub>. Жаростойкость покрытий Zr-Si-B составляет 1400-1500°C, что существенно превосходит покрытия в системе Zr-B, которые полностью окисляются при 700°C.

**выявлены особенности формирования структуры** покрытий Ti-B-N и Ti-C-N, полученных в процессе физического осаждения из газовой фазы с использованием СВС-катодов при введении легирующих добавок Si, Cr, Al, Ni, заключающиеся в том, что образуются нанокпозиционные покрытия Ti-Cr-B-N Ti-Cr-Si-C-N, состоящие из кристаллитов ГЦК-фазы nc-TiCr(C)N и аморфных фаз a-CrB/a-BN, a-SiCN/a-C с содержанием 11–14 %ат.Cr, обладающие оптимальным сочетанием высокой твердости, износостойкости, термической стабильности и жаростойкости, что обеспечивает 10-ти кратный рост стойкости металлообрабатывающего инструмента в условиях высокоскоростного сухого резания по сравнению с базовыми составами.

**обнаружен эффект оптической прозрачности** (коэффициент пропускания 60-90 %, показатель преломления 1.97-2.68) в бескислородных покрытиях в диапазоне длин волн 500-2500 нм, полученных при магнетронном распылении в азотсодержащей среде СВС-мишеней Zr-Si-B, обусловленный наличием в структуре пленки высокой объёмной доли аморфных фаз BN и BN+SiN<sub>x</sub>, что позволило разработать оптически-прозрачные бескислородные покрытия, превосходящие известные оксидные покрытия как по скорости осаждения, так и износостойкости в условиях абразивного воздействия в 1.5-2.5 раза.

**Применительно к проблематике диссертации, результативно** и с получением обладающих новизной результатов, **использован комплекс** инструментальных методов

исследования, включая наноиндентирование, трибо-, скратч- и импакт-тестирование, спектрофотометрию, а также базовых методов исследования фазового состава и структуры: рентгенофазовый анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния света, инфракрасную и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, оптическую эмиссионную спектроскопию тлеющего разряда, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию. Исследование структурно-фазовых превращений проведено при нагреве фольг покрытий непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа в режиме *in situ*.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

Для повышения стойкости к высокотемпературному окислению жаропрочных никелевых и молибденовых сплавов, углеродных композитов **созданы новые тонкоплёночные материалы** в системах Si-B-C-N (ноу-хау № 19-340-2015 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 02.06.2015), Mo-Al-Si-B (ноу-хау № 18-340-2015 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 02.06.2015) и для повышения срока службы оптических устройств и деталей лазерной техники в системе Zr-Si-B-N (ноу-хау № 03-732-2022 зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» от 17.02.2022), превосходящие известные аналоги по механическим свойствам и жаростойкости.

**Разработаны технологические процессы:** ионно-плазменного осаждения сверхтвёрдых многокомпонентных наноструктурных покрытий на металлические и неметаллические подложки при одновременной ионной имплантации (ТИ 22-11301236-2005); ионно-плазменного осаждения наноструктурированных покрытий Ti-Cr-B-N с толщиной менее 100 нм (ТИ 05-93490283-2009); получения однослойных и многослойных защитных покрытий методом ионно-плазменного напыления (ТИ 54-11301236-2022); получения жаростойких и износостойких многослойных покрытий по комбинированной технологии электроискрового легирования и ионно-плазменного напыления (ТИ 53-11301236-2022, патент РФ 2729278 от 05.08.2020), позволившие многократно повысить адгезионные свойства покрытий и производительность процесса напыления.

**Определены перспективы практического использования** твёрдых износостойких покрытий в системах Ti-(Al,Cr,Si)-B-N, Ti-(Al,Cr,Si)-C-N, Cr-B-N, (Ti,Cr)-Al-C-N для повышения срока службы металлообрабатывающего инструмента из твёрдого сплава и быстрорежущей стали при обработке резанием конструкционных и инструментальных сталей (испытания в МГУПИ и УлГТУ), титановых и алюминиевых

сплавов (испытания в АО «РСК «МИГ», ОАО «ЛКО «Теплообменник»), связанные с повышением стойкости в 7 раз по сравнению с покрытиями TiN.

**Представлены рекомендации по применению жаростойких покрытий Mo-Si-B, Zr-Si-B, Si-B-C-N для повышения прочности жаропрочных никелевых СЛС-сплавов (испытания в АО «Композит») и защиты углеродных композиционных материалов, используемых в качестве элементов печного оборудования на технологической линии литья лопаток ГТД и подвергающихся воздействию расплава алюминия при нагреве до 1600°C (испытания в ООО «ГрафитЭл-МЭЗ»), а также безкислородных покрытий Zr-Si-B-N с высоким коэффициентом пропускания света и повышенной износостойкостью (АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»).**

Результаты, связанные с разработкой новых составов покрытий и усовершенствованных методов их нанесения, **внедрены** в образовательный процесс в виде авторских программ дисциплин для бакалавров и магистров по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Metallургия, а также в программу англоязычной магистерской школы «Multicomponent Nanostructured Coatings. Nanofilms» (Многокомпонентные наноструктурные покрытия. Наноплёнки).

**Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:**

**Для экспериментальных исследований** использовано передовое технологическое и аналитическое оборудование, аттестованные методики и сертифицированные средства измерений. Механические, трибологические и оптические характеристики покрытий измерены в аккредитованных лабораториях: испытательной Лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП) НУЦ СВС и Межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ). **Применены современные методики сбора и обработки экспериментальных результатов.** Оценка полученных результатов произведена с использованием статистических показателей. **Идея работы базируется** на анализе теории и практики, обобщения опыта передовых зарубежных и отечественных исследований в области разработки защитных и функциональных покрытий, а также перспективных методов их нанесения. **Использовано сравнение авторских данных и результатов, полученных ранее по рассматриваемой тематике.**

**Личный вклад соискателя** состоит в обосновании актуальности, цели и направления исследований, формулировке задач и путей их решения. Автор принимал участие на всех этапах выполнения работы: осуществлял обработку и интерпретацию экспериментальных данных; участвовал в формулировании научной новизны и

практической значимости, выводов диссертационной работы; написании научных статей, тезисов докладов; подготовке презентаций.

Соискатель представил 89 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 85 - в базах Web of Science/Scopus, 2 – патента и 8 ноу-хау, 4 учебно-методических пособия, а также 232 тезиса докладов в сборниках трудов международных научных конференций (всего 335 печатных работ).

Пункт 2.6 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС» соискателем ученой степени не нарушен.

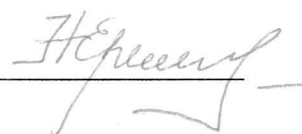
Диссертация Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича соответствует критериям п. 2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС». Представленная диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании комплексных исследований закономерностей фазообразования в керамических многокомпонентных покрытиях, выявленных механизмов влияния легирующих добавок на образование нанокпозиционных или аморфных структур и особенности их поведения в условиях внешних воздействий, сформулированы принципы управления свойствами покрытий (износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкостью) и функциональными характеристиками (показатель преломления, оптические коэффициенты пропускания и отражения), а также разработаны технологические процессы их получения. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как научно-обоснованное техническое решение для получения перспективных покрытий методами ионно-плазменного осаждения, обеспечивающих прирост служебных характеристик изделий, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие машиностроения Российской Федерации.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством, выводы и рекомендации достоверны и убедительны, результаты работы имеют теоретическую ценность и практическую значимость.

Экспертная комиссия приняла решение о возможности присуждения Кирюханцеву-Корнееву Филиппу Владимировичу ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Результаты голосования: при проведении тайного голосования экспертная комиссия в количестве 6 человек, участвовавших в заседании, из 7 человек, входящих в состав комиссии, проголосовала: за 6, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель Экспертной комиссии  
д.т.н., профессор кафедры ПМиФП



Ж.В. Еремеева

20.12.2022