

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН)
проф. РАН, д.т.н., чл.-корр. РАН

В.С. Комлев

«19» 10 2023 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

на диссертационную работу Чертовой (Сытченко) Алины Дмитриевны
на тему: «Получение функциональных покрытий на основе силицида, нитрида
и карбида тантала методом магнетронного распыления керамических
мишеней», представленную на соискание учёной степени кандидата
технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и
композиционные материалы»

Актуальность темы

Во многих областях промышленности остро стоит проблема, связанная с защитой ответственных изделий техники, подверженных одновременному воздействию различных видов износа, а также высоких температур и агрессивных сред. Диссертационная работа Чертовой (Сытченко) А. Д. направлена на решение данной проблемы путем осаждения наноструктурных или аморфных покрытий на основе силицида, нитрида и карбида тантала, Традиционные покрытия на основе нитридов и карбидов металлов имеют, как правило, неблагоприятную столбчатую структуру. Предлагаемое диссертантом введение в состав покрытий TaN и TaC аморфизирующих элементов Si и B, приводит к подавлению столбчатого роста зерен

и получению наноструктурных покрытий, обеспечивающих более высокие износостойкость и стойкость к окислению, а также позволяющих повысить срок службы и рабочие характеристики изделий с такими покрытиями. Присутствие в структуре аморфной фазы, обладающей ярко выраженными диэлектрическими свойствам, позволяет также получать покрытия с заданными оптическими и электрическими характеристиками. В связи с этим данная диссертационная работа несомненно выполнена на актуальную тематику. Актуальность работы также подтверждается выполнением ее в рамках двух проектов Российского научного фонда, а также государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Чертовой (Сытченко) А.Д. состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованных источников и пяти приложений. Работа изложена на 143 страницах, содержит 13 таблиц и 70 рисунков. Список использованной литературы состоит из 155 источников.

Во введении отражена общая характеристика работы: ее актуальность, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором описаны составы и способы получения современных оптических оксидных покрытий, выявлены основные тенденции в разработке оптически-прозрачных покрытий на основе нитридов переходных металлов. Подробно описаны различные стратегии повышения износостойкости материалов, рассмотрены типы износостойких карбидных, нитридных и силицидных покрытий. В главе также представлены структурные особенности жаростойких покрытий и эффективные методы повышения их стойкости к высокотемпературному окислению. Показана перспективность магнетронного распыления и преимущества использования многокомпонентных мишеней-катодов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). На основе глубокого анализа достижений мировой науки сделан важный вывод о том, что необходимый комплекс физико-химических свойств возможно достичь за счет управления наноструктурой покрытий на основе силицида, нитрида и карбида тантала, легированных рядом функциональных элементов. В частности, перспективной является разработка новых

составов наноструктурированных покрытий Ta-Si-N, Ta-Si-C-N, Ta-Si-B-C-N и Ta-Zr-Si-B-C-N с высокой износостойкостью, улучшенными оптическими характеристиками, повышенной стойкостью к окислению и термической стабильностью. Проведенный аналитический обзор, безусловно, свидетельствует о высокой эрудиции диссертанта и его детальном знакомстве с отечественной и иностранной литературой по обсуждаемым проблемам.

Во второй главе описаны используемые катодные СВС материалы, установки и методики осаждения покрытий, приборы и методы изучения их структуры и свойств. Безусловно, производит впечатление богатый арсенал современных и высокоэффективных методов исследования структуры и свойств анализируемых в диссертации функциональных покрытий, включая растровую и просвечивающую электронную микроскопию, оптическую эмиссионную спектроскопию тлеющего разряда, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектрофотомерию. Исследования механических и трибологических свойств проводились в аккредитованной Испытательной лаборатории функциональных поверхностей НУЦ СВС НИТУ МИСИС. Особый интерес представляют результаты, полученные с использованием измерительного комплекса, состоящего из просвечивающего электронного микроскопа и держателя Gatan 652, позволяющих проводить исследование структурно-фазовых превращений при нагреве покрытий.

Третья глава посвящена получению покрытий Ta-Si-N методом магнетронного распыления. Было исследовано влияние материала подложек на стойкость к окислению покрытий Ta-Si-(N), которые в зависимости от концентрации азота характеризуются столбчатой, равноосной и аморфной структурой. Соискателем определены условия получения покрытий с высокими твердостью, износостойкостью и термической стабильностью: оптимальное соотношение расходов инертного и реакционного газов $Ar/N_2 = 1/2$. Хочется отметить исследование оптических характеристик, которые ранее не были определены для танталсодержащих покрытий. Осаждение покрытий в среде N_2 способствует образованию полностью аморфной структуры с высокой объемной долей фазы SiN_x , что обеспечивает оптический коэффициент пропускания на уровне 88% в видимом и инфракрасном диапазонах спектра, коэффициент отражения от 9 до 23% и показатель преломления в диапазоне 2,0 - 2,4.

В четвертой главе установлены закономерности влияния состава и структуры покрытий в системах Ta-Si-C-(N) и Ta-Si-B-C-(N) на их стойкость к

высокотемпературному окислению. Показано, что покрытие Ta-Si-C-(N) характеризуется высокой жаростойкостью при температуре 1400°C. Введение бора в состав покрытий Ta-Si-C-(N) привело к росту максимальной рабочей температуры до 1500°C, при этом скорость окисления снизилась с 0,46 до 0,32 мкм/мин. Повышенная стойкость к окислению покрытия Ta-Si-B-C-(N) достигается благодаря образованию защитной пленки на основе α -(SiO₂+B₂O₃) с нанокристаллитами σ -Ta₂O₅.

Пятая глава посвящена исследованию влияния состава реакционной среды на структуру и свойства покрытий в системах Ta-Zr-Si-B-(C) и Ta-Zr-Si-B-(N), полученных с использованием многофазной СВС-мишени TaSi₂-Ta₃B₄-(Ta,Zr)B₂. Результаты показали, что при введении в рабочую среду N₂ и C₂H₄ наблюдается аморфизация с образованием наноконпозиционной или аморфной структуры. Покрытия, полученные при максимальных расходах реакционных газов, обладали высокой твердостью на уровне ~30 ГПа. Высокая концентрация азота обеспечивала оптическую прозрачность покрытия Ta-Zr-Si-B-N за счет формирования аморфной структуры с высокой объемной долей фазы α -SiN_x: коэффициенты пропускания и отражения находились в пределах 70-98% и 5-30% в диапазоне длин волн 500-2500 нм. В свою очередь покрытие, содержащее максимальное количество углерода, характеризовалось лучшей износостойкостью в условиях трения-скольжения и эрозионного воздействия, что обеспечивалось благодаря положительному влиянию свободного углерода, играющего роль твердой смазки при трении. Исследование термической стабильности при нагреве в колонне ПЭМ позволило установить температуры кристаллизации покрытий Ta-Zr-Si-B-N и Ta-Zr-Si-B-C, равные 1000°C и 600°C соответственно.

В заключении подведены итоги работы и сформулированы основные выводы.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Сеницына Д.Ю. не вызывает сомнения. В частности, в ней впервые получены следующие научные результаты:

1. Разработаны износостойкие оптически-прозрачные покрытия в системе Ta-Si-N, в которых высокий коэффициент пропускания 88% обусловлен образованием аморфной фазы на основе SiN_x в количестве не менее 60 ат.%.
2. Установлены закономерности влияния концентрации углерода на оптические характеристики и стойкость к окислению покрытий в системе Ta-Si-C-N. Образование связей Si-C при снижении доли связей Si-N приводит к снижению

показателя преломления на 10%, а переход от покрытий Ta-Si-N к Ta-Si-C-N позволил повысить рабочую температуру с 1200 до 1400 °С.

3. Разработаны покрытия в системе Ta-Si-B-C-N с содержанием кремния более 40 ат.%, выдерживающие отжиг на воздухе при 1500°С со скоростью окисления 0,32 мкм/мин, благодаря образованию защитной пленки Si:B:O и нанокристаллитов фазы α -Ta₂O₅.
4. Доказано положительное влияние азота и углерода на структуру и свойства покрытий в системе Ta-Zr-Si-B-C-N, связанное с подавлением столбчатого роста, снижением размера кристаллитов фазы h -TaSi₂ в 3 раза и аморфизации структуры вследствие конкурирующего роста фаз. При этом модификация структуры способствует повышению твердости на 40%, жаростойкости с 1000 до 1200°С, снижению коэффициента трения до 0,2 в диапазоне температур 25-350 °С.
5. С помощью in-situ исследований фазовых превращений при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа установлены температуры начала кристаллизации аморфных покрытий в системах Ta-Zr-Si-B-C и Ta-Zr-Si-B-N, равные 600 и 1000°С, при которых образуются фазы h -TaSi₂ + c -TaC и h -Ta₅Si₃ + TaN, соответственно.

Практическая значимость

Полученные разработки обладают выраженной практической значимостью.

Так, диссертантом разработаны оптические бескислородные покрытия на основе Ta-Si-N, характеризующиеся коэффициентом пропускания на уровне 88% и высокой эрозионной стойкостью. На состав покрытий в Депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрировано ноу-хау «Ионно-плазменные твердые покрытия в системе Ta-Si-N для защиты деталей оптических устройств» № 04-732-2022 ОИС от 17 февраля 2022 г, а способ их получения отражен в технологической инструкции ТИ 55-11301236-2022. Оптически-прозрачные износостойкие покрытия Ta-Si-N на линзах из стекла прошли испытания в АО «НИТС им. В.Ф. Солинова». Результаты показали, что устойчивость к абразивному износу покрытий Ta-Si-N превышает стойкость подложки из силикатного стекла в 1,5 раза. Разработана технологическая инструкция на процесс получения жаростойких покрытий методом магнетронного напыления (ТИ 57-11301236-2023). Покрытия Ta-Si-B-C-N с повышенной жаростойкостью были испытаны в ООО НПФ «УМГ» на изделиях из углеродных композиционных материалов. Разработанные покрытия позволяют повысить стойкость к окислению

используемых образцов на 45%. Износостойкие покрытия Ta-Zr-Si-B-C, согласно акту испытаний в ООО «Предприятие «Сенсор», повышают ресурс работы деталей запорных органов клиновой задвижки на 25%. Результаты работы в виде двух технологических инструкций используются в специализированной организации ООО «НПО МЕТАЛЛ».

Степень обоснованности и достоверности научных положений

Научные положения, выводы и рекомендации диссертации базируются на широком анализе мировых достижений в области инженерии поверхности, большом объеме экспериментальных исследований. Достоверность и обоснованность результатов подтверждается также большим объемом экспериментальных данных, применением современных методов исследования, современного оборудования и тщательным анализом полученных результатов.

Публикации по результатам диссертационной работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в восьми статьях, из которых 3 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в RSCI, и 5 статей - в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science. Имеется одно ноу-хау. Полученные результаты представлены на 9 международных и всероссийских конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные результаты работы в части нанокompозитных покрытий с высокой твердостью и износостойкостью могут быть реализованы с целью повышения ресурса работы деталей запорных органов клиновой задвижки, производимых в ООО «Предприятие «Сенсор». Жаростойкие покрытия Ta-Si-B-C-N могут быть рекомендованы для практического использования на предприятиях, занимающихся выпуском изделий из углеродных композиционных материалов, таких как ООО НПФ «УМГ» и др. Разработанные соискателем оптически-прозрачные аморфные покрытия могут использоваться для защиты технических стёкол и в качестве компонента оптических покрытий различных типов для изделий конструкционной оптики.

Диссертация Чертовой (Сытченко) А.Д. будет полезна для ознакомления специалистам, работающим в области инженерии поверхности, в частности, для получения тонкоплёночных материалов с применением ионно-плазменных методов.

Основные замечания по диссертации:

1. Не описаны преимущества использования керамических СВС мишеней по сравнению с металлическими мишенями и не проведено сравнение покрытий Ta-Si-N, полученных методом реакционного магнетронного распыления с использованием однокомпонентной мишени TaSi₂ и с помощью одновременного распыления мишеней Ta и Si.

2. При эксплуатации изделий для высокотемпературных применений могут возникать проблемы, связанные с разрушением покрытий вследствие напряжений, вызванных разницей в коэффициентах термического расширения (КТР) материалов подложки и покрытий. Из текста работы не совсем ясно, учитывался ли КТР при выборе материалов пары подложка-покрытие.

3. В тексте диссертации отсутствуют результаты исследования механических характеристик для покрытий в системе Ta-Si-B-C, что затрудняет установление закономерностей влияния добавки бора на твердость, упругое восстановление и модуль упругости покрытий Ta-Si-(B)-C.

4. По тексту диссертации и в таблицах 4, 6, 8 и 12 не приведены доверительные интервалы для величин твердости, упругого восстановления и модуля упругости исследуемых покрытий.

5. В тексте автореферата и презентации отсутствует информация о возможном диапазоне толщин при нанесении разработанных покрытий.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Текст диссертации написан грамотно, общепринятым научным языком, текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Чертовой (Сытченко) А.Д. выполнена на высоком научном уровне и представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу на актуальную тематику, результаты которой обладают научной новизной и практической значимостью. Тематика диссертации Чертовой (Сытченко) А.Д., ее содержание и основные полученные результаты соответствуют требованиям паспорта научной специальности 2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Диссертационная работа «Получение функциональных покрытий на основе силицида, нитрида и карбида тантала методом магнетронного распыления

керамических мишеней» по экспериментальному, методическому и теоретическому уровням, объему работы, актуальности, научной новизне и практической значимости, достоверности полученных результатов и степени обоснованности выводов полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации, Чертова (Сытченко) Алина Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Работа рассмотрена и обсуждена в ИМЕТ РАН на совместном коллоквиуме сотрудников Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов и Лаборатории керамических композиционных материалов (19 октября 2023 г., протокол № 4). Отзыв составлен на основании диссертации, автореферата и публикаций Чертовой (Сытченко) А.Д.

Председатель коллоквиума

Заведующий лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов,
главный научный сотрудник,
чл.-корр. РАН д.т.н.



Колмаков А.Г.

Ученый секретарь коллоквиума

ведущий научный сотрудник, к.т.н.



Кобелева Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49

Тел.: +7 (499) 135-20-60, e-mail: imet@imet.ac.ru