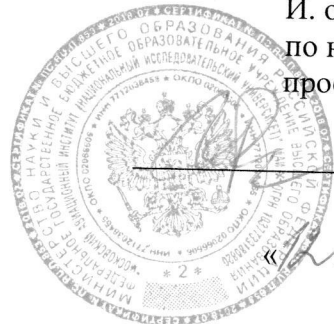


УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора МАИ
по научной работе
профессор, д.т.н.

Равикович Ю.А.

« 2 » сентября 2022г.



Отзыв

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» на диссертацию Черногора Алексея Витальевича «Многофункциональные PVD покрытия на основе систем Ti-Cr-Ni-N, Ti-Cr-Mo-Ni-N с полной и ограниченной растворимостью компонентов», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 — Порошковая металлургия и композиционные материалы

Различные виды модификации поверхности деталей позволяют снизить потери материалов, расход ресурсов на их возмещение, дают возможность повысить качество, надёжность и долговечность оборудования. Исследования, проведённые в ряде стран, показали, что применение методов инженерии поверхности в разработке изделий позволяет экономить порядка 1-1,4% валового национального продукта. Модификация поверхности для повышения износостойкости осуществляется рядом методов. Вместе с тем, нанесение функциональных покрытий на поверхности деталей является сегодня наиболее универсальным из них. В настоящее время разработано большое количество способов их осуществления и составов покрытий, эффективно работающих в качестве износостойких. Однако повышение эксплуатационных характеристик изделий с покрытием путем нанесения стандартных типов покрытий уже сегодня практически исчерпало свои возможности, что требует инновационных подходов к совершенствованию и разработке нового поколения износостойких покрытий, обладающих повышенной сопротивляемостью разрушению в условиях термомеханического воздействия при разных видах изнашивания. Выбранное в диссертационной работе направление по созданию износостойких покрытий на основе четырёх и пятикомпонентных нитридных систем переходных металлов с участием металлического компонента, малорастворимого в нитридах, обеспечивающих формирование структуры и состава, способствующих реализации в покрытии высокой твердости, сочетающейся с вязкостью, термической стабильности, повышенной адгезионной прочности и высоких трибологических свойств является актуальным, содержащим как научную значимость, так и практическое значение

Диссертационная работа Черногора А.В. содержит научную новизну и новые результаты, в частности: 1) Разработана модель роста покрытий на основе метода кинетического Монте-Карло (kMC), позволяющая смоделировать структурные параметры

(плотность, период модуляции, направление роста, размеры кристаллитов, архитектурное строение) многофазных систем. Сопоставление их значений с экспериментально определёнными характеристиками, реализующимися при формировании покрытий, показало адекватность расчётных модельных величин. 2) Разработаны покрытия на основе многокомпонентных систем (Ti,Cr)N-Ni и (Ti, Cr)N-Mo₂N-Ni, характеризующиеся повышенными значениями твёрдости 30-42 ГПа, сочетающейся с вязкостью (относительная работа пластического деформирования 50-65 %) и высокими триботехническими характеристиками (интенсивность изнашивания порядка 10^{-17} м³•Н/м³, коэффициент трения 0,42-0,45). 3) Установлен аддитивный эффект повышения износостойкости и жаростойкости покрытий Ti-Cr-Mo-N-Ni по сравнению с системами Ti-Cr-N и Ti-Mo-N за счёт формирования оксидной плёнки, состоящей из жаростойкого Cr₂O₃ и MoO₃, выполняющего роль твёрдой смазки.

Практическая значимость выполненной диссертационной работы заключается в том, что: 1) Отработаны режимы нанесения покрытий исследуемых систем позволяют получить покрытия с заданным составом, обладающим наиболее высокими эксплуатационными характеристиками. 2) В опытно-промышленных условиях показана высокая эффективность данных покрытий на материалах, используемых при изготовлении пар трения, работающих в различных условиях эксплуатации (подшипники скольжения и уплотнительные поверхности затворов сопел крена ракетных двигателей). 3) Разработан программный комплекс моделирования (свидетельства о Государственной регистрации программы ЭВМ № 2020666229 07.12.2020 г. и № 2018613346 13.03.2018г.) роста покрытий, формируемых методом arc-PVD, включающий расчёт параметров массопереноса плазмы от поверхности испаряемых катодов до подложек и процесса роста покрытий. Результаты расчётов дают возможность как спрогнозировать, так и выполнить анализ экспериментальных данных по структуре формируемых покрытий: их архитектуре, ориентации и размере кристаллитов, периоду модуляции.

Выводы диссертационной работы Черногора А.В., защищаемые положения подтверждены большим объемом экспериментального материала, полученного на современном сертифицируемом оборудовании, их системным анализом и обработкой. Заключение о эффективности эксплуатационных характеристик разработанных покрытий, нанесённых на материалы различных пар трения, подтверждаются проведенными стойкостными испытаниями в условиях конкретных производств. Отмеченное выше свидетельствует о достоверности и надежности полученных результатов.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 130 страниц основного текста, 7 таблиц, 78 рисунков, 5 приложений. Список использованной литературы включает 127 наименований.

Во введении сформулирована цель работы, задачи исследования, обосновывается его актуальность, научная и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы в области получения износостойких покрытий двух, трёх и четырёхкомпонентных систем на основе нитридов переходных металлов. Рассмотрено влияние нерастворимых в них элементов на физико-механические и трибологические свойства покрытий. Выполнен анализ существующих подходов компьютерного моделирования роста покрытий и их возможностей

прогнозировать структурные параметры в зависимости от условий нанесения. Показана возможность улучшения свойств покрытий путём наноструктурирования и оптимизирования их архитектурного строения. На основе отмеченного выше определены области исследования, цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы, материалы и оборудование, используемые в работе. Представлены и обоснованы режимы формирования arc-PVD покрытий Ti-Cr-N-Ni , Ti-Cr-Mo-N-Ni и образцов сравнения Ti-Cr-N , дающие возможность получать их в широком диапазоне концентраций компонентов. Покрытия наносились на подложки из сплавов ВК6 ($\text{WC} - \text{Co } 6 \text{ \% ат.}$), ЭК61 и стали 20Х13 методом arc-PVD с использованием трехкатодной вакуумно-дуговой ионно-плазменной установки, оборудованной двумя магнитными сепараторами капельной фракции, с использованием планетарного вращения подложкодержателя. Автор для изучения структуры, состава и свойств сформированных покрытий применил самые современные методики и оборудование, включающие наноиндентирование, измерительное царапание, просвечивающую и растровую электронную микроскопию, спектральные и рентгеновский методы и др.

В третьей главе описаны разработанные модели массопереноса плазмы вакуумной дуги и роста многокомпонентных покрытий. Для расчёта концентрационно-энергетических параметров массопереноса плазмы катодов использовался метод пробной частицы Монте-Карло. Были рассчитаны распределения по энергиям для разных ионных составляющих плазмы, свидетельствующие об увеличении средней энергии ионов при столкновении с поверхностью подложек по сравнению с их средней энергией на выходе из катодного испарительного узла. Получена карта плотности ионных потоков внутри камеры вакуумно-дуговой установки напыления, образующихся при испарении катодов разных составов, что позволило оптимизировать работу испарительной системы установки для формирования покрытий регулируемых составов и использовались для моделирования роста покрытий кинетическим методом Монте-Карло. Отличительной особенностью разработанной Черногором А.В. модели роста покрытий является представление физического пространства моделирования, которое в отличие от обычно используемого клеточного подхода, накладывающего жесткие ограничения как на кристаллические сингонии моделируемых фаз, так и на возможности моделирования текстуры в покрытиях, определялось исходя из правил трансляций кристаллических решёток соединений, формирующих покрытие, и других правил, описывающих процессы фазообразования с позиции кристаллографии.

В четвертой главе приведены результаты исследования элементного состава покрытий, процессов структуро-и фазообразования, протекающих при росте покрытий систем Ti-Cr-N , Ti-Cr-N-Ni и Ti-Cr-Mo-N-Ni . Представлены данные по исследованию термической стабильности и жаростойкости покрытий, результаты расчётов по предложенным компьютерным моделям массопереноса плазмы и роста многокомпонентных покрытий, выполнена их верификация.

Автором установлено, что элементный состав покрытий Ti-Cr-N-Ni связан с преимущественным осаждением в покрытии элементов катода из прямого испарителя: TiNi для покрытий $\text{Ti}_{0,72}\text{Cr}_{0,28}\text{N}_{1,84} - 13,8 \text{ Ni}$ и $\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{N}_{0,70} - 36,8 \text{ Ni}$; и Cr для остальных систем, что определяется потерями продуктов испарения с катодов (более 80 %), оборудованных магнитными сепараторами.

Для покрытий Ti-Cr-Mo-N-Ni по мере увеличения потенциала смещения в

покрытиях Ti-Cr-Mo-N-Ni концентрация никеля уменьшается, что определяется тем, что процесс роста покрытий может в зависимости от энергии осаждаемых частиц сопровождаться их распылением, что определяется более высокой энергией межатомной связи нитридов, образующихся в данной системе. Снижение концентрации никеля наблюдается и при повышении силы подаваемого тока на хромовом катоде с 90 до 120 А, что объясняется увеличением плотности плазменного потока сформировавшегося при испарении катода Cr примерно на 30 % и возрастанием интенсивности процесса травления покрытия с преимущественным распылением его металлических компонентов. Установлено, что снижение концентрации титана с 18-27 ат. % в системах Ti-Cr-Ni-N и до 9,3 ат. % в покрытиях Ti-Cr-Mo-N-Ni приводит к увеличению гомологической температуры процесса осаждения покрытий за счёт уменьшения температуры плавления формирующихся сложных нитридов $Ti_{1-x}Cr_xN$ и, как следствие, способствует релаксации сжимающих макронапряжений с 6.7-9.7 ГПа до 0-0.6 ГПа за счёт термической активации процессов отжига дефектов.

Проведённые в работе сравнительные исследования структуры покрытия Ti-Cr-N и Ti-Cr-Ni-N показали, что введение никеля до 3 ат. % приводит к измельчению столбчатой структуры с размера зерна 400-500 до 220-300 нм. При последующем увеличении концентрации никеля вплоть до 12 ат. % покрытия уже характеризуются многослойной поликристаллической архитектурой с периодом модуляции 25 нм и средним диаметром зёрен 18 нм. Автором установлена особенность структуры покрытий систем Ti-Cr-Mo-N-Ni, заключающаяся в формировании трёхуровневой многослойной архитектуры, состоящей из поликристаллического субслоя нитрида хрома толщиной 22-28 нм, и 9-12 субслоёв толщиной порядка 1 нм, сформированных из нитридных зёрен ($Ti_{1-x}Cr_xN$ и Mo_2N) и металлического каркаса никеля.

Автором выявлен эффект повышения термической стабильности структуры многослойных покрытий (Ti, Cr)N- Mo_2N -Ni по сравнению с системами Ti-Cr-N, Cr-Mo-N и Ti-Mo-N, в результате блокирующего влияния металлического никеля на процессы взаимного растворения слоёв нитридных фаз, а так же повышенной жаростойкости покрытия при 850 °C Ti-Cr-Mo-N-Ni при увеличении концентрации хрома до 42 % (ат.).

Представленные в диссертации результаты свидетельствуют о адекватности моделируемых по разработанной автором модели составов покрытий, структурных характеристик, архитектурного строения многокомпонентных мультислойных покрытий экспериментально определённым значениям.

В пятой главе приведены результаты исследования физико-механических и трибологических свойств покрытий Ti-Cr-N, Ti-Cr-N-Ni и Ti-Cr-Mo-N-Ni. Методом Оливера-Фара были определены твёрдость и модуль Юнга покрытий, значения относительной упругой и пластической деформации при микроиндентировании. Установлено увеличение твёрдости покрытий Ti-Cr-N-Ni и Ti-Cr-Mo-N-Ni по сравнению с Ti-Cr-N с 30 до 42 ГПа и 36 ГПа соответственно при сохранении высокой вязкости разрушения (относительная работа пластического деформирования при индентировании составляет ~50%) за счёт ограниченной растворимости никеля в нитридах, который блокирует рост зёрен керамических фаз и измельчает структуру покрытий с 400-500 нм до 220-300 нм и 5-20 нм соответственно. Наибольшей твёрдостью (42 ГПа) характеризуются покрытия $Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75} - 0,1 Ni$, полученные при 120 В. По мнению диссертанта, такая твёрдость связана с уровнем сжимающих макронапряжений, которые составляют -9.7 ГПа.

С увеличением концентрации никеля более 2 ат. % происходит снижение твёрдости покрытий до 16 ГПа (при содержании никеля 13,8 ат. %), и возрастание доли работы пластической деформации при индентировании с 50 до 70 %, что автор связывает с увеличившейся концентрацией пластичной металлической фазы Ni в составе покрытия.

Для всех систем исследуемых покрытий обнаружен когезионный характер разрушения во всем диапазоне нагрузок (до 100 Н) либо путём выдавливания из тела образующейся царапины (Ti-Cr-Mo-N-Ni, Ti-Cr-N-Ni с Ni > 8 %), либо путём фрагментирования отдельных его частей при образовании трещин без их глубокого проникновения в объём покрытия (Ti-Cr-N-Ni с Ni < 8 %).

Проведенные автором трибологические испытания свидетельствуют о высокой износостойкости покрытий систем Ti-Cr-N-Ni, Ti-Cr-Mo-N-Ni. При триботехнических испытаниях износ происходит только в результате истирания выступающих неровностей, о чем свидетельствуют результаты профилометрирования и изображения РЭМ поверхности дорожки. В работе исследовано влияние изменяющихся составов двух систем покрытий на их трибологические свойства. Определены составы, характеризующиеся наименьшими значениями интенсивности изнашивания и коэффициента трения.

В этой же главе автор приводит результаты стойкостных испытаний пары трения «сталь 2Х13 с покрытием Ti-Cr-Mo-N-Ni - углепластик марки «УГЭТ», реализуемой в подшипниках узлов трения судовых механизмов и гидротурбин, и пары трения из жаропрочного сплава ЭК61 с покрытиями Ti-Cr-N-Ni и Ti-Cr-Mo-Ni-N, проведённых в условиях НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» и в АО «НПО Энергомаш» им. академика В. П. Глушко. Полученные результаты свидетельствуют о более двукратном уменьшении износа покрытого стального контртела по сравнению с оксидированным титаном, используемым согласно регламенту испытаний в качестве образца сравнения, а так же позволяют рассматривать разработанные покрытия, как перспективные для упрочнения уплотнительной поверхности затворов сопел крена ракетных двигателей.

Завершают диссертационную работу **общие выводы**, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

По теме диссертационного исследования Черногор А.В. в соавторстве опубликовал 12 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, WoS и Scopus, 11 тезисов докладов, оформил и получил 2 государственные регистрации программ ЭВМ, 1 ноу-хау. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация Черногора А.В. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу. Постановка задач исследования, методики их реализации, полученные результаты изложены с необходимой степенью подробности. Диссертация написана четким и понятным языком, хорошо оформлена. Однако, в текстах как диссертации, так и автореферата имеются отдельные грамматические ошибки и опечатки.

Отмечая положительные стороны выполненной диссертационной работы, вместе с тем по ней следует высказать некоторые замечания:

- 1) В диссертации отсутствуют сведения о шероховатости формируемых покрытий. В разделе методика приводятся значения только шероховатости подложек, на которые наносились покрытия. Вместе с тем, этот параметр может оказать существенное влияние на трибологические характеристики покрытий.

- 2) Автор отмечает, что при составе покрытий $Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75} - 0,1 Ni$ в них реализуются максимальные значения остаточных сжимающих макронапряжений (9,7 ГПа), оказывающих существенное влияние на вязкость разрушения, адгезионную прочность и стойкость к абразивному изнашиванию. При этом отсутствуют объяснения возможного механизма их появления.
- 3) Одним из параметров, определяющих структуру формируемых покрытий и их свойства, является температура, реализующаяся на подложке при их осаждении. К сожалению автор не описывает, как регулировалось её значение.
- 4) Не изучен вопрос о строении границы раздела между покрытием и подложкой. Не ясна роль возможного наличия переходной зоны покрытие-подложка на высокую адгезионную прочность между ними, которая достигает (Lc_3) величины ~ 100 Н, что сопоставимо с прочностью соединения с основой CVD покрытий.

Сделанные замечания не оказывают влияние на положительную в целом оценку диссертационной работы Черногора А. В. Она выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, полученные результаты характеризуются как научной новизной, так и имеют практическую ценность. Всё отмеченное выше позволяет утверждать, что обозначенные в работе цели и задачи исследования достигнуты, а положения, выносимые на защиту, доказаны.

Диссертационная работа «Многофункциональные PVD покрытия на основе систем Ti-Cr-Ni-N, Ti-Cr-Mo-Ni-N с полной и ограниченной растворимостью компонентов» соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Черногор Алексей Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

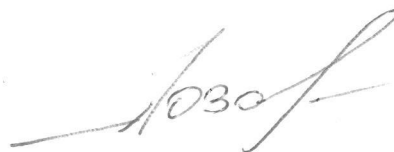
Диссертация заслушана на заседании кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов»

Протокол № 10/22 от «29» июня 2022г.

Присутствовало на заседании 28 чел.

Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Д. т. н., профессор,
профессор кафедры «Технологии и
системы автоматизированного
проектирования металлургических
процессов»



Лозован А.А.