

ОТЗЫВ

официального оппонента Калиты Василия Ивановича на диссертационную работу КУПЦОВА КОНСТАНТИНА АЛЕКСАНДРОВИЧА «РАЗРАБОТКА ТВЁРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-Si-C-N И Ti-Al-Si-C-N С ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ И ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы диссертации

Среди современных тенденций повышения эффективности металлообработки наиболее перспективными являются следующие: финишная механическая обработка твердых, предварительно термообработанных заготовок, интенсификация режимов обработки и отказ от СОЖ. Указанные тенденции ужесточают требования к режущему инструменту и, прежде всего, к защитным покрытиям, которые должны удовлетворять следующим показателям: высокая твердость на уровне 30–40 ГПа, жаростойкость и термическая стабильность свыше 1000 °С, низкий коэффициент трения и высокая износостойкость. В настоящее время наиболее перспективными с точки зрения высоких износостойкости, жаростойкости, механических и трибологических свойств являются покрытия на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, и, прежде всего, наноструктурные композиционные покрытия. Основная проблема получения подобных многокомпонентных покрытий состоит в сложности введения неметаллических элементов (B, Si, C) при распылении металлических мишеней. Актуальность работы определяется и сложностью разработки научных подходов разработки новых составов и технологических принципов получения твёрдых, износостойких, наноструктурных композиционных покрытий с высокими физико-химическими свойствами, предназначенных для работы при высоких температурах, а также выявления взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций

Наиболее важные результаты диссертационной работы, несомненно, представляют научную новизну: разработаны новые составы наноструктурных композиционных покрытий в системах Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с высокой твёрдостью до 42 ГПа и жаростойкостью до 1000 °С. Установлено, что высокая твёрдость покрытия Ti-Al-Si-C-N на подложках Al₂O₃ сохраняется вплоть до 1300 °С за счёт образования композиционной наноструктуры типа «гребёнки», в которой растущие от подложки нано колонны кристаллической фазы (TiAl)(C,N) толщиной 10 – 30 нм отделены друг от друга тонкими прослойками аморфной

фазы толщиной 1 - 3 нм. Покрyтия Ti-Al-Si-C-N на подложках Al₂O₃ после вакуумного отжига в течение 1 часа при 1000 °C характеризуются максимумом твёрдости 49 ГПа, обусловленным перестройкой связей внутри аморфной фазы, исчезновением слабых связей Si-Si и C-C и формированием связей Si-C-N. Предложен механизм трансформации композиционной наноструктуры типа «гребёнки» Ti-Al-Si-C-N покрытия при вакуумном отжиге, заключающийся в том, что при температуре 1400 °C происходит разрушение нано композиционной столбчатой структуры, распад аморфной фазы и увеличение размера зерен кристаллической фазы (TiAl)(CN) с 18 до 41 нм. При повышении температуры отжига до 1500 °C, в результате интенсификации диффузии алюминия к поверхности, образуется тонкий поверхностный слой гексагонального нитрида алюминия, который испаряется при 1600 °C, при сохранении в объеме покрытия ГЦК фазы Ti(CN) с текстурой (111).

Научная новизна исследований и полученных результатов полностью отражена в выводах диссертации и рекомендаций для практики.

Значимость для науки и производства полученных результатов

1. В депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» под № 11-164-2010 ОИС от 12 марта 2010 г. зарегистрирован «Способ получения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в системе (TiCr)-(AlSi)-(CBN) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней»

2. В Московском государственном университете приборостроения и информатики на кафедре «Наноматериалы» проведены испытания 8-мм концевых твердосплавных фрез (SGS Tool Company, США) без покрытий и с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и TiN при фрезеровании стали X12MФ, которые показали увеличение срока службы инструмента с покрытием Ti-Cr-Si-C-N в 11,3 раза по сравнению с инструментом без покрытия и в 7 раз по сравнению с базовым покрытием из TiN. Показано, что повышенные режущие свойства обусловлены низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью покрытий TiCrSiCN;

3. В лаборатории «Износостойкие покрытия» Ульяновского государственного технического университета проведены сравнительные испытания твердосплавных режущих пластин из сплава BK6OM с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N при продольном точении нержавеющей стали 12X18H10T на интенсивных режимах резания ($V = 150$ и 180 м/мин, $S = 0,175$ мм/об, $t = 0,5$ мм). Температура режущей кромки достигала 1070 °C. Установлено, что режущие пластины с покрытием Ti-Al-Si-C-N обладают повышенным до 5,5 раз периодом стойкости по сравнению с покрытиями из TiN и до 3 раз - с покрытиями Ti-Si-N и Ti-Al-N. Повышенные режущие свойства пластин с покрытием Ti-Al-Si-C-N по сравнению с покрытием Ti-Cr-Si-C-N связаны с их более высокой

твердостью при высоких температурах и термической стабильностью.

4. Разработаны лабораторный регламент на технологию нанесения многофункциональных наноструктурных покрытий с повышенной термостабильностью и жаростойкостью в системе (TiCr)-(AlSi)-(CBN), а также проект технологической инструкции на процесс нанесения многофункциональных нано структурных покрытий в системе Ti-Al-Si-C-N.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Каждое научное положение, составляющее научную новизну, достоверно установлено в экспериментах, которые выполнены на современном оборудовании. Эти научные положения вытекают и из научных гипотез и разработанных моделей, на основании экспериментальных данных. Более того, полученные результаты согласуются с известными в литературе результатами, предшествующими данному научному исследованию. Следует особо отметить, что исследования в области тонких пленок сложны и трудоемки вследствие высокой дисперсности структуры. Для исследования структуры диссертант выполнил комплекс исследований с использованием микроскопии на просвет. Достоверность экспериментальных данных обеспечена использованием современного сертифицированного оборудования и применением статистических методов обработки результатов экспериментов.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования предъявляемые к диссертациям. Подробно проведен литературный обзор всех значимых публикаций, относящихся к заданной теме диссертации. Проведен анализ этих публикаций, правильно установлены задачи исследования, выбраны исследуемые составы и методы их исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста их описывающего. Работа написана грамотным языком. Диссертация и автореферат содержат требуемые разделы и соответствуют друг другу.

Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации

Особо следует отметить высокий научный уровень работы и то, что работа спланирована так, что за относительно короткий срок диссертант смог полностью выполнить достаточно объемное и трудоемкое исследование и опубликовать его. Все успешные научные положения отмечены выше. Выполненная диссертационная работа имеет большую ценность, поскольку позволила выполнить ряд научных проектов, в том числе и международных.

Все замечания к выполненному исследованию скорее носят уточняющий характер, как это часто бывает в случае отличной научной работы.

1. Одна из задач диссертации, «разработка новых составов нано композиционных покрытий с высоким комплексом свойств, превышающим существующие аналоги». Для ее выполнения диссертант использовал литературные данные по опубликованным интервалам химического состава легирующих элементов. И в этих интервалах диссертант, по какому – то, известному ему принципу, взял по одному значению содержания легирующих элементов. Можно предположить, что это не разработка состава. Взятый состав можно назвать одним из вариантов сплава, и он не обязательно будет оптимальным.
2. Химический состав исследуемых материалов дан в трех таблицах. В 1 таблице дан состав шихты для получения мишени, в таблицах 3 и 4 даны составы покрытий. Для понимания процессов формирования покрытия необходимо было дать и состав мишени. Для всех составов лучше содержание давать или ат% или массовых %, чтобы можно было понять изменения химического состава по технологическим операциям.
3. Отношение металлов к содержанию металлоидов шихты для получения мишени примерно соответствует 1 (содержание в ат%). Отношение металлов к содержанию металлоидов для покрытия примерно соответствует 0,61 (содержание в ат%). В шихте прицел был на карбид (карбонитрид)? Целенаправленно увеличили содержание металлоидов в покрытии? Если возможность повышения содержания азота в покрытии при напылении понятно, то, как увеличили содержание углерода по отношению к содержанию металлов?

4. В работе подробно и достоверно описаны структуры покрытий. В тоже время, хотелось бы получить и обобщающие представления о механизме формирования структуры покрытий, пусть даже высказанные в виде научной гипотезы. Как формируется исследуемые покрытия? Если состав материала покрытия эвтектический, то в зависимости от скорости затвердевания может быть зафиксирована аморфная структура, нано структура или микроструктура. При меньшем содержании металлоидов первой затвердевает карбидная фаза, как имеющая более высокую температуру плавления, последней затвердевает фаза эвтектического состава в аморфном состоянии, если есть соответствующие скорости охлаждения. Для соотношения 0,61 содержание металлоидов больше их содержания в эвтектике. В этом случае первыми будут затвердевать металлоиды, и затем фаза эвтектического состава. Этими рассуждениями можно, видимо, руководствоваться при анализе и описании структуры покрытий. При таком описании надо отметить роль диффузионных процессов на подложке при формировании покрытия.

5. Спектрометр позволяет определять содержание кислорода, тогда почему нет данных по содержанию кислорода в покрытии заметно влияющего на период решетки и значения микротвердости.

Заключение

В целом, несмотря на отмеченные замечания, представленная диссертация выполнена на самом высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научную квалификационную работу.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли успешную апробацию. По материалам диссертации имеется 35 публикаций, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 28 тезисов докладов в сборниках трудов конференций и 1 "Ноу-хау". Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Выполненное исследование имеет практическую значимость. В Московском государственном университете приборостроения и информатики проведены испытания концевых твердосплавных фрез без покрытий и с покрытиями. В лаборатории «Износостойкие покрытия» Ульяновского государственного технического университета проведены сравнительные испытания твердосплавных режущих пластин из сплава ВК60М с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N.

Учитывая актуальность выполненных исследований, имеющуюся научную новизну и практическую значимость результатов, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор КУПЦОВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Д.т.н. Заведующий лабораторией «Физикохимия и технология покрытий»

Института металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук

 Калита Василий Иванович

119991, Москва, Ленинский проект, д. 49 Тел.: +7 (499) 135-96-81, vkalita@imet.ac.ru

16 сентября 2015 г.

Подпись Калиты Василий Иванович подтверждаю:

Ученый Секретарь ИМЕТ РАН

к.т.н.





Ольга Николаевна Фомина