



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
(ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»)

Вадковский пер., д. 1, Москва, ГСП-4, 127994. Тел.: (499) 973-30-76. Факс: (499) 973-38-85
E-mail: rector@stankin.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной
деятельности ФГБОУ ВО
«Московский государственный
технологический университет
«СТАНКИН»



Колодяжный Д. Ю.

2023 г.

М.П.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН» на диссертационную работу Мамонтовой Екатерины Павловны на тему: «Исследование геометрических и физико-технологических факторов формирования многокомпонентных твердосмазочных покрытий TiN-Ме магнетронным распылением», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность работы

Твердые смазочные материалы и покрытия успешно используются при создании и эксплуатации космической техники. Это связано с их эксплуатацией в условиях перепада температур, в вакууме, то есть

необходимости использования материалов с очень низким давлением пара, и в атмосфере, при высокой температуре и т.д., то есть там, где применение жидкой смазки невозможно. Однако на космических кораблях используется относительно немного типов твердых смазочных материалов. Самый распространенный среди них это дисульфид молибдена (MoS_2) и материалы с низкой прочностью на сдвиг, такие как Pb, In, Cu, Ag, графит, обладающие низким коэффициентом трения ($\sim 0,01-0,1$), но при этом имеющие низкий ресурс. Они также необходимы для смазки движущихся механических компонентов, работающих в агрессивных средах и в экстремальных условиях, где смазка должна предотвратить контакт металла с металлом. Поэтому для улучшения трибологических свойств твердосмазочных покрытий (ТСП), в настоящее время, используются композиционные покрытия, состоящие из твердой матрицы и смазочного материала.

В промышленности для нанесения трибологических покрытий все более широкое применение находят методы магнетронного напыления. Они позволяют управлять микроструктурой покрытий, изменять фазовый состав и кристаллографическую ориентацию, что создает механизм регулирования в широком диапазоне свойств покрытий. Постоянное совершенствование метода позволило расширить области его применения и дало возможность контролировать состав и дизайн покрытий. Однако пока еще имеется ряд требующих решения задач, связанных с работой в экстремальных условиях. Например, в контексте современных требований по увеличению срока службы на орбите космических аппаратов. Поэтому тема данной работы, посвященной исследованиям перспективных композитных ТСП безусловно актуальна.

Общая характеристика работы

Автором проведен исчерпывающий аналитический обзор литературы по современному состоянию исследований в области создания эффективных твердосмазочных покрытий, рассмотрены основные характеристики и механизмы действия твердосмазочных материалов и покрытий, которые включают мягкие металлы, а также оксидные и нитридные материалы, рассмотрены методы и различные варианты геометрических условий нанесения покрытий.

На основе проведенного анализа автором обоснован выбор составов опытных композиционных ТСП системы «твердая матрица – мягкий металл», выбраны методики и различные варианты магнетронных распылительных систем для нанесения покрытий на плоских подложках из различных материалов, включая обычное и реактивное напыление. Нанесение покрытий проводили на созданной на кафедре 1101 Института №

11 МАИ установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной 4-мя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока 2 mA/cm и энергией ионов ~1.2 кэВ.

В работе использовали различные схемы процесса магнетронного распыления мозаичной мишени Ti-Pb, а также отдельных моноэлементных катодов, различающихся числом и геометрией их установки и экранами. Для изготовления мишеней магнетронов использовали Ti марки ВТ1-0, Pb, Cu и In-Sn. В качестве подложек использовали сталь AISI 304, а также титановый сплав ВТ6.

Формирование покрытий TiN-Me проводили по четырем вариантам:

- формирование композитных TiN-Pb покрытий ионно-ассистированным со-распылением мозаичной Ti+Pb мишени магнетрона;
- формирование композитных TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных Ti и Pb мишеней магнетронов;
- ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb покрытий со-распылением двух отдельных моноэлементных катодов магнетронов;
- формирование многослойных композитных TiN-Cu/In-Sn покрытий послойным осаждением распыленных атомов мишеней Ti, Cu, и In-Sn.

Формирование сплавных композитных TiN-Pb покрытий со-распылением и ионно-ассистированное нанесение TiN-Pb покрытий проводили на неподвижной подложке, а нанесение многослойных композитных TiN-Pb и TiNCu/In-Sn – на вращающейся подложке. В работе использовали различные современные методы анализа и трибологических испытаний покрытий. Полученные в результате многочисленных экспериментов данные показывают, что, варьируя геометрическими, а также энергетическими условиями напыления многокомпонентных покрытий, можно получать контролируемый фазовый состав с определенным набором свойств.

В работе проведен анализ массопереноса распыленных атомов Pb и Ti для различных схем напыления. Установлено существенное рассеяние распыленных атомов Ti на аргоне и их переосаждение на противоположном магнетроне, а также баллистическое осаждение атомов Pb.

Напыление проводили при разных значениях отношения потоков аргона и азота Q_{Ar}/Q_{N_2} . Анализ покрытий системы TiN-Pb на поперечном шлифе показал, что столбчатая структура, состоящая из сросшихся кристаллитов, полученная при максимальной величине отношения Q_{Ar}/Q_{N_2} , при понижении Q_{Ar}/Q_{N_2} трансформируется в нанокристаллическую. Переход структуры покрытия к столбчато-наноструктурному и бестекстурному

состоянию, а также уменьшение толщины приводят к снижению микротвердости. Это также связано с увеличением содержания в структуре мягкого компонента Pb.

Наибольшая микротвердость по Виккерсу 919 HV50 получена для столбчатого покрытия с наибольшей толщиной. В проведенных трибологических испытаниях наименьший коэффициент трения (~ 0.1) при 50000 циклов испытаний показан наноструктурным композитным покрытием и который сохранялся равным 0,1 и при ступенчатом нагреве до 100 °C и 200 °C и выдержке 2 часа в печи при каждой температуре.

В работе проведены исследования процесса формирования структуры и трибологических характеристик многослойных наноструктурированных покрытий TiN-Cu/In-Sn. Напыление проводили с помощью 3 отдельных магнетронов с катодами из Ti, Cu и In-Sn на вращающуюся подложку. Важно отметить, что Cu не смешивается с покрытием TiN. В покрытиях отсутствует ярко выраженная столбчатая структура, характерная для TiN: столбчатые кристаллиты имеют прерывистый характер, их толщина менее 100 нм. Обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические свойства покрытий системы TiN-Cu-In-Sn. Трибологические испытания при комнатной температуре в режиме возвратно-поступательного износа показали наименьший коэффициент трения (~ 0.15) на покрытии TiN-Cu/In-Sn, а при нагреве покрытия TiN-In-Sn/Cu до 200 °C износостойкость покрытия выросла в 5 раз.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Мамонтовой Е.П. заключается в том, что впервые показано влияние геометрия процесса напыления на фазовый состав магнетронных покрытий TiN-Pb.

Установлены режимы напыления покрытий, дающие спектр структурно-фазовых состояний композитных покрытий, включающий столбчатые, столбчато-наноструктурные, бестекстурные и наноструктурные покрытия TiN-Pb с различным содержанием (3 – 13%) Pb.

Установлена корреляция параметров процесса образования межкристаллитных пор при напылении покрытия TiN-Cu/In-Sn со скоростью вращения подложки и обнаружено значительное влияние направления вращения образцов относительно магнетронов на трибологические характеристики покрытий системы TiN-Cu/In-Sn. В частности, при возвратно-поступательном износе наименьший коэффициент трения ($\sim 0,15$) показали покрытия, сформированные при скорости вращения 2 об/мин.

Показано, что нагрев образца с последовательностью осаждения слоев TiN-In-Sn/Cu до 200 °C привел к повышению износостойкости покрытия в 5

раз по сравнению с показателями, полученными при испытании покрытия без нагрева.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения твердосмазочных покрытий на основе магнетронного распыления мишеней Ti, Pb, Cu, In-Sn отдельных магнетронов.

2. Получено опытное экологичное (отсутствие свинца) твердосмазочное покрытие TiN-In-Sn/Cu с повышенной износостойкостью.

3. Разработана установка для проведения опытных работ по оптимизации состава и свойств многокомпонентных покрытий.

4. Результаты работы использованы при нанесении износостойких покрытий на режущий инструмент в ООО «ИГЦ «Микрон».

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования поверхности материалов, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

Замечания по работе

1. По анализу структуры покрытий в главе 4. Структуру четырех покрытий с содержанием Pb от 3 до 13 ат.% автор называет по-разному, хотя они все относятся к композиционным материалам. Влияние содержания свинца на структуру и механические свойства этих покрытий зависит от размера частиц Pb, который надо было указать.

2. Чтобы адекватно оценить влияние структуры пленок на микротвердость и коэффициент трения полезно было бы привести рентгенограммы для всех четырех TiN-Pb покрытий из таблицы 11 диссертации.

3. В покрытиях обнаружено большое количество кислорода, присутствующего в виде оксидов с различной стехиометрией и оксинитридов свинца. В работе не дается оценка их влияния на трибологические характеристики покрытий.

4. Почему при равной твердости покрытия №1 и №4 (стр. 104 диссертации) имеют существенно разную структуру покрытий?

5. Замечание по тексту автореферата. Страница 15. «Дифракционные линии всех присутствующих фаз, включая Pb, PbO и TiN характеризуются значительным уширением, свидетельствующим о том, что размер

субзеренной структуры составляет ~10-20 нм». Рентгеновский анализ устанавливает, вообще говоря, размер кристаллитов, а не субзерен.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации.

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения по управлению составом, структурой и трибологическими характеристиками твердосмазочных покрытий системы TiN-Me, где Me – мягкие металлы.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 12-ти Международных и Всероссийских конференциях, опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 4-х статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и 5-ти статьях, индексируемых в базе данных Scopus.

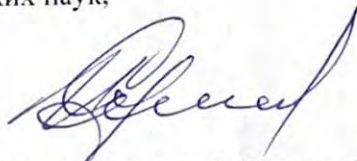
Результаты диссертационной работы могут быть использованы в авиакосмической технике, а также в других отраслях промышленности.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Мамонтова Екатерина Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Диссертационная работа и отзыв рассмотрены на заседании «Центра новых материалов и технологий», протокол № 16 от 9 ноября 2023 года. На заседании присутствовало 12 членов из 15. Результаты голосования: «за» 12, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель заседания
Директор центра
доктор технических наук,
профессор



Суминов Игорь Вячеславович

Адрес организации: Вадковский пер., д. 1, Москва, ГСП-4, 127994

Наименование организации: ФГБОУ «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

Электронный адрес: rector@stankin.ru

Телефон: Тел.: (499) 973-30-76