

Для формирования бездефектных или малодефектных покрытий на первых этапах воздействия плазменных потоков на поверхность решающее значение имеет оценка и контроль изменения свойств исходной обрабатываемой поверхности. Это особенно важно при осаждении первого слоя покрытия, когда происходит рост первичных наноразмерных металлических слоев, формируются зоны взаимной диффузии и могут формироваться дефекты типа аномальных кристаллических образований, уменьшающих защитную способность покрытий.

Исходя из этого, изучение процессов формирования защитных покрытий при технологических воздействиях потоков газо-металлической плазмы в процессах ВИП-обработки и исследование свойств коррозионностойких покрытий на конструкционных сталях является весьма актуальными.

Цель диссертационной работы Смирновой А.Н. – установить закономерности формирования защитных свойств коррозионностойких покрытий из титана и его нитрида, сформированных на конструкционных сталях методом вакуумной ионно-плазменной обработки.

Оценка структуры и содержания работы

Содержание и структура диссертации находятся в логическом единстве и соответствуют поставленной цели исследования. При выполнении работы в диссертации решен ряд задач, последовательно реализующих поставленную цель:

- выявление закономерностей развития коррозионных процессов в зависимости от процессов формирования микрогеометрии и физико-механических свойств поверхностей при различных технологических воздействиях;
- определение закономерностей влияния основных технологических параметров плазменных потоков на формирование нанорельефа и наноструктуры блокирующего слоя Ti на поверхности обрабатываемого материала;
- выявление закономерностей влияния параметров процесса осаждения TiN покрытий на формирование пограничного диффузионного поверхностного слоя;
- разработка экспресс-методики оценки коррозионной стойкости после различных видов технологической обработки и нанесения покрытий.

По всем рассмотренным проблемам в диссертации получены новые и научно-значимые результаты.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и трех приложений с общим объемом 181 страница, содержит 89 рисунков и 15 таблиц, 70 наименований цитируемой литературы.

Во введении автором обоснованы актуальность выбранной темы диссертации, цели, указана научная новизна и практическая ценность полученных в работе результатов, представлены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и содержит подробный анализ литературных данных по формированию коррозионностойких покрытий на стальной подложке методами вакуумной ионно-плазменной обработки. Автором рассмотрены вопросы изменения исходной технологической наследственности при формировании защитных свойств покрытий на основе титана и его нитрида. Автором проанализированы принципы построения защитных покрытий с учетом их физико-механических свойств, рассмотрены применяемые в настоящее время методы контроля сплошности поверхностного слоя покрытий и степень ее коррозионного поражения, определена необходимость создания

дополнительного метода оценки защитных свойств формируемых покрытий. Автором на основе анализа литературных данных поставлены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе автором описано экспериментальное и исследовательское оборудование. Указаны обрабатываемые материалы, их состав и характеристики. Описано экспериментальное оборудование для нанесения покрытий ВИП-методами. Подробно представлены режимы ВИП-обработки. Приведены методики экспериментов по коррозионным испытаниям, определению пористости покрытий, энергетическому состоянию поверхности, измерению толщины покрытий, оценки их элементного состава, определению рельефа поверхностного слоя, определению качественного и количественного фазового состава.

Третья глава посвящена влиянию параметров плазменных потоков при ВИП-обработке на изменение свойств поверхностного слоя конструкционных сталей. Выявлены влияние электронного нагрева поверхности стали и ионной обработки на изменение свойств поверхности, в том числе коррозионную стойкость. Автором выявлены кинетические параметры развития коррозии для малоуглеродистой и низколегированной стали, не зависящие от вида технологической поверхностной обработки и позволяющие оценить степень сопротивления поверхности коррозионной среде.

В четвертой главе описано влияние параметров газо-металлической плазмы на структурное состояние и защитную способность монослойных покрытий. Автором делается вывод на основе результатов экспериментов по напылению титановых слоев, что при более низком давлении (0,001 Па) на подложке формируется титановое покрытие с увеличенной плотностью по сравнению с аналогичным покрытием, но полученным при давлении 0,1 Па, и уменьшенной пористостью. Автором выявлены режимы, когда размеры капельной фракции в объеме покрытия минимальны. Показано, что главным этапом в формировании высокоадгезионной системы «покрытие-подложка» является создание зоны взаимной диффузии. Смирновой А.Н. получены покрытия нитрида титана толщиной 8-10 мкм с зоной взаимной диффузии до 8 мкм и аномально высокой твердостью (60-90 ГПа). Выявлены режимы для нанесения покрытий с хорошей сплошностью и высокой защитной способностью. Автором определены закономерности формирования структуры и свойств коррозионностойкого монослойного покрытия на основе Ti с защитной способностью, но уступающей многослойному покрытию системы Ti-TiN. Выявлены закономерности формирования диффузионной пограничной зоны системы «конструкционная сталь – покрытие» и технологические способы управления процессами прямой и обратной диффузии элементов покрытия и подложки.

В пятой главе определены закономерности формирования многослойных защитных покрытий системы TiN и Ti-Zr-N. В результате проведенных исследований автором диссертационной работы было создано покрытие, обладающее практически 100% сплошностью и выдерживающее ускоренные коррозионные испытания. Выявлено, что добавление Zr в состав многослойного покрытия на основе титана и его нитридов улучшает его защитные свойства.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

В приложениях представлены методические материалы по коррозионным испытаниям, технологические рекомендации комплексной оценки защитных свойств ионно-плазменных покрытий и акт внедрения результатов диссертационной работы.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- выявлено, что воздействие плазменных потоков в процессе ВИП-обработки изменяет технологическую наследственность конструкционных сталей, устраняя

дефектность поверхностного слоя, сформированного в процессе инструментальной обработки;

- определены зависимости влияния давления рабочего газа на плотность и характер дефектов монослойного покрытия на основе титана, а также на его защитную способность;

- впервые установлены закономерности влияния опорного напряжения ($U_{оп}$), тока дуги (I_d) и давления рабочего газа на формирование глубины зоны взаимной диффузии элементов подложки и элементов покрытия;

- впервые установлено, что при $U_{оп}=U_{пл}$ формируется практически бестекстурное монослойное TiN покрытие с предельно высокой твердостью до 90 ГПа. При подаче на образцы опорного напряжения до -100 В формируется текстурированное покрытие с преимущественной ориентации вдоль плоскостей гранцентрированной решетки TiN [111] и [200] и твердостью около 50 ГПа;

- установлены технологические условия обеспечения наилучшей защитной способности коррозионностойких ВИП-покрытий на основе TiN для конструкционных сталей, что несет глубокую практическую значимость для промышленного производства.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена использованием современного поверенного оборудования с лицензионным программным обеспечением, проведением испытаний и измерений в соответствии с ГОСТ, сопоставлением результатов экспериментов с результатами других исследователей, практической реализацией научных положений.

Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации

На основе полученных в диссертационной работе Смирновой А.Н. результатов разработан методический материал по проведению ускоренных коррозионных испытаний ММ 1.4.2402-2017 «Ускоренные коррозионные испытания поверхностного слоя конструкционных металлических материалов в среде соляного тумана», а так же технологические рекомендации ТР 1.4.2403-2017 «Комплексная оценка защитных свойств коррозионностойких катодных вакуумных ионно-плазменных покрытий» по проведению ускоренных коррозионных испытаний для оценки технологических воздействий плазменных потоков на коррозионную стойкость осаждаемых покрытий.

Выявленные в ходе работы закономерности взаимодействия газо-металлических потоков с обрабатываемой поверхностью позволили научно обосновать технологические условия обеспечения наилучшей защитной способности коррозионностойких ВИП-покрытий, сформированных на стальной поверхности, а именно:

- шероховатость обрабатываемой поверхности должна быть $\leq 0,05$ мкм;
- электронный нагрев необходимо проводить до температуры 180°C ;
- необходимо проводить ионную очистку;
- пористость покрытия должна находиться в пределах 1-2 микропоры на 1 см^2 ;
- для улучшения функциональных характеристик поверхности необходимо формирование многокомпонентного покрытия системы Ti-Zr-N, вместо однокомпонентного TiN.

Проведенные исследования позволили создать коррозионностойкое вакуумное ионно-плазменное покрытие на основе системы Ti-Zr-N с высокой сплошностью, обусловленной эффектом самопассивации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, представленные в диссертационной работе А.Н. Смирновой, представляют значительный интерес для разработки новых защитных сплошных беспористых материалов и покрытий. Они могут быть использованы для создания ионно-плазменного оборудования и технологических процессов синтеза нитридных защитных покрытий ВИП-методами. Кроме этого, методики по коррозионным испытаниям поверхностного слоя материалов, разработанные автором, могут быть использованы в научных лабораториях и предприятиях для контроля коррозионных свойств материалов и покрытий.

Личный вклад автора, судя по многочисленным выступлениям на научных конференциях, не вызывает сомнений. Диссертационная работа содержит только те результаты, в которых соискателю принадлежит основная роль. Соавторы, принимавшие участие в выполнении экспериментов и обсуждении результатов работы приведены в списке основных публикаций по теме диссертации.

Апробация работы и публикации по теме диссертации

По результатам диссертационной работы опубликовано 26 печатных работ, включая 5 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 11 российских и международных научно-практических конференциях.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе

1. Из текста диссертации не ясно, какие размеры имели исследуемые образцы и как контролировалась температура в процессе ВИП-обработки.
2. В диссертационной работе на стр. 89 приведено, что использованная в экспериментах сталь Ст1сп в исходном состоянии обладает микротвердостью 9 ГПа. Однако, из справочных данных следует, что для такой стали исходное состояние без какой-либо обработки (ППД, ТО и т.п.) характеризуется микротвердостью (130-180) МПа. В работе не описан режим обработки для получения исходного состояния данной стали перед использованием ее в экспериментах.
3. В работе рассмотрены только два варианта сталей с точки зрения оценки качества проводимых технологических обработок и их влияния на поверхностные свойства. Вызывает определенный интерес возможность применения методики экспресс-анализа на высоколегированных сталях и других применяемых в промышленности сплавах.
4. Вызывает настороженность высокая твердость покрытия для системы TiN, равная 90 ГПа. Такая твердость достигается в редких случаях у нанокристаллических многофазных покрытий, общепринятая твердость покрытия нитрида титана, полученного ионно-плазменными методами, составляет (20-25) ГПа. Не обсуждается, деградирует ли такая высокая твердость покрытия со временем.
5. В диссертационной работе отсутствуют данные по износостойкости исследуемых покрытий.

Отмеченные недостатки и замечания, в целом, не влияют на общую положительную оценку работы, ее научную ценность и полезность проведенных исследований.

Заключение

Диссертация А.Н. Смирновой выполнена на достаточно высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-исследовательскую работу.

Результаты работы полностью и своевременно опубликованы в рецензируемых научных изданиях, апробированы на российских и международных конференциях.

По результатам рассмотрения работы установлено, что диссертационная работа «Влияние технологии нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий на коррозионную стойкость конструкционных сталей» удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а диссертантка Смирнова Анастасия Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

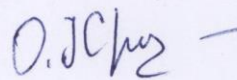
Материалы диссертационной работы обсуждались на научном семинаре лаборатории плазменной эмиссионной электроники (протокол № 1 от 26.04.2019 г.)

Отзыв составили:

Главный научный сотрудник
лаборатории плазменной эмиссионной
электроники Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИСЭ СО РАН),
д.т.н., профессор
e-mail: koval@opee.hcei.tsc.ru
тел.: 8(3822)49-27-92

 Н.Н. Коваль

Научный сотрудник
лаборатории плазменной
эмиссионной электроники
ИСЭ СО РАН, к.т.н.
e-mail: krysina_82@mail.ru
тел.: 8(3822)49-17-13

 О.В. Крыгина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)
Адрес: 634055, г. Томск, проспект Академический, д.2/3
Тел. (3822) 49-15-44, факс (3822) 49-24-10
Адрес эл. почты: contact@hcei.tsc.ru