

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Пінчук Наталії Володимирівни «Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та
постійній формах на структуру та властивості нітридних покриттів»,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертації

Вакуумно-дугові покриття нітридів перехідних металів традиційно використовують для зміцнення і захисту поверхні деталей машин та ріжучого інструменту завдяки їх високій твердості, зносостійкості та хімічній інертності. Науково-технічний прогрес вимагає створення нових матеріалів з більш високими функціональними характеристиками. В даний час на зміну традиційним бінарним нітридним системам, приходять нанокристалічні, багатокомпонентні та багат шарові покриття з унікальними характеристиками. Різноманітність можливих комбінацій визначає лавиноподібне зростання публікацій з даної тематики, які іноді містять дещо суперечливі результати. Створення покриттів заданого складу і структури з високими та стабільними властивостями неможливе без розуміння фізичних процесів, що відбуваються при їх синтезі.

Високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми дозволяє гнучко керувати структурою покриттів нітридів при зміні негативного потенціалу зміщення на підкладці, який визначає енергію частинок, що формують покриття. В останні десятиліття перспективним прийомом, що використовують при синтезі покриттів, є суміщення процесу конденсації з високоенергетичною іонною імплантацією, яку здійснюють шляхом подачі високовольтного імпульсного потенціалу. Структурно-фазові стани, що формуються при такій обробці, є високо нерівноважними, з унікальним і недосяжним при традиційних впливах поєднанням високої щільності дефектів кристалічної будови, наноструктури та зниженим рівнем внутрішніх механічних напружень. Це, у свою чергу, дає можливість досягти унікальних експлуатаційних характеристик. В даний час, незважаючи на значний інтерес до цієї проблематики, ще є багато прогалин у поясненні фізичних механізмів формування покриттів, які осаджуються з потоків енергетичних частинок, що значною мірою обумовлено труднощами при переході від великої кількості взаємопов'язаних технологічних параметрів синтезу до фізичних параметрів. Виходячи з викладеного вище, вважаю, що дисертаційна робота Н. В. Пінчук, яка присвячена вивченню фізичної суті впливу параметрів потенціалу зміщення на підкладці на структуроутворення та функціональні властивості вакуумно-дугових покриттів перехідних металів, є актуальною, як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Про актуальність, теми дисертації Н. В. Пінчук переконливо свідчить також те, що основні наукові та практичні результати були отримані

здобувачем у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» в результаті проведення наукових досліджень в рамках 3 держбюджетних тем.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

В дисертаційній роботі було досліджено елементний та фазовий склад, структуру, текстуру, напружений стан, механічні властивості нітридних покриттів TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN, що осаджувались вакуумно - дуговим способом на модернізованій установці «Булат-6». Автором коректно використано комплекс сучасних, інформативних і апробованих методів фізики твердого тіла та матеріалознавства, що доповнюють один одного: рентгенівська дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, енерго-дисперсійний мікроаналіз. При вивченні напружено-деформованого стану покриттів застосовано методіку рентгенівської тензометрії, що враховує наявність сильної текстури у покриттях. Твердість и модуль Юнга покриттів визначали ідентифікаціями за стандартом ISO 14577-1:2002. Комп'ютерне моделювання процесів дефектоутворення при синтезі багат шарових покриттів виконувалося з допомогою програми TRIM.

Одержані в роботі наукові результати мають чітку та наочну фізичну інтерпретацію, не суперечать сучасним уявленням фізики твердого тіла, доповнюють данні інших дослідників. Основні положення та висновки дисертаційної роботи відповідають змісту одержаних результатів. При цьому основні результати роботи, отримані за допомогою різних методик, добре погоджуються між собою. Таким чином я вважаю, що результати дисертації, є цілком коректними, достовірними та обґрунтованими.

Основні наукові результати роботи, їх новизна.

У дисертації Н. В. Пінчук викладені наукові та практичні результати комплексних досліджень, спрямованих на вивчення закономірностей формування зміцнювальних покриттів нітридів перехідних металів, визначення впливу потенціалу зміщення на підкладці на структуру і механічні властивості покриттів, аналіз зв'язків між оструктурою і властивостями, пошук шляхів значного покращення властивостей покриттів.

Серед наукових результатів, які були одержані Н. В. Пінчук при виконанні дисертаційної роботи, на мій погляд, слід відзначити такі:

1. Отримано комплекс експериментальних даних та проведено порівняльний аналіз складу, структури і властивостей покриттів TiN, ZrN, та багат шарових TiN/ZrN, що отримуються при різних варіантах подачі потенціалу зміщення на підкладку: без подачі, коли підкладка перебуває під «плаваючим» потенціалом 5...8 В; при постійному в межах 40...230 В; при високовольтному імпульсному з амплітудою 850...2000 В; при комбінації постійного та імпульсного (між високовольтними імпульсами подається

постійний потенціал). Визначено інтервали параметрів потенціалу та тиску азоту у камері при осадженні, що забезпечують синтез покриттів з покращеними механічними властивостями.

2. Показано переваги комбінованого застосування постійного та імпульсного потенціалів. З'ясовано, що покращення механічних властивостей однофазних покриттів з кубічною структурою (типу NaCl), осаджених таким способом, реалізується завдяки комплексу структурних факторів: значному зменшенню вмісту та розміру крапель катодного матеріалу у покриттях, формуванню наноструктури з оптимальним розміром кристалітів та особливим текстурним і дефектним станом, пригніченню наскрізної стовпчатості, зменшенню рівня залишкових напружень.

3. Виявлені відмінності впливу потенціалу зміщення на структуру покриттів TiN та ZrN. Побудована узагальнена діаграма, що показує вісь аксіальної текстури, яка формується у покриттях, отриманих у комбінованому режимі, в залежності від величини амплітуди та відносної частки дії імпульсного потенціалу від загального часу осадження. З'ясовано, що для покриттів TiN зміни переважної орієнтації у імпульсному і комбінованому режимі подібні. Високовольтні імпульси призводять до зміни осі аксіальної текстури з [111], що характерна для постійного потенціалу 150...200 В, на [110] або [100]. Для покриттів ZrN, осаджених у комбінованому режимі, на відміну від імпульсного, притаманна текстура [111], тобто вплив постійного потенціалу між імпульсами для цієї системи більш значний.

4. Запропоновано пошаровий механізм формування структури покриттів при комбінованому застосуванні постійного та імпульсного потенціалів. Механізм реалізується завдяки чергуванню процесів переважного накопичення та релаксації дефектів кристалічної будови радіаційного походження. В залежності від інтенсивності та скважності високоенергетичного впливу формуються відповідні аксіальні текстури, внутрішні напруження, і, як наслідок, – відбувається зміна функціональних властивостей.

5. Визначено умови осадження, що дозволяють отримувати багат шарові покриття TiN/ZrN з гарною планарністю та чіткою роздільністю шарів, які мають фазовий склад подібний одношаровим покриттям. Розглянуто особливості впливу потенціалу зміщення на субструктуру, текстуру, напружено-деформований стан шарів в залежності від їх товщини, у тому числі з урахуванням різниці впливу іонів Ti та Zr, що формують покриття. Виявлено архітектуру покриттів з підвищеною твердістю.

Отримані результати мають високу ступінь новизни, але при цьому досить добре узгоджуються з відомими літературними даними. Слід зазначити, що основним методом дослідження в роботі є рентгенівська дифрактометрія. На мій погляд, головною особливістю, що відрізняє роботу Н. В. Пінчук від інших досліджень за цією проблематикою, є ретельний і системний підхід до детального вивчення широкого спектру структурних характеристик покриттів із застосуванням різноманітних методик рентгено-структурного аналізу, якими

автор досконало володіє, що свідчить про високий рівень кваліфікації здобувача. Це дозволило отримати нові результати, які розвивають уявлення про фізичні механізми формування наноструктурних станів у тонкоплівкових системах, осаджених в нерівноважних умовах.

Практична цінність роботи полягає в тому, що отримані результати доповнюють і розширюють існуючі уявлення про фізичні механізми формування структури і властивостей іонно-плазмових конденсатів з потоків прискорених іонів. Результати роботи є науковою основою для вибору оптимальних технологічних режимів формування наноструктурних покриттів з керованими фізико-механічними характеристиками. Пріоритетним напрямком використання таких технологій є удосконалення робочих характеристик ріжучого інструменту (в першу чергу твердосплавного, швидкоріжучого, високоточного), лопаток компресорів і парових турбін, обробка пар тертя деталей машин, що працюють в екстремальних умовах, обробка поверхні матеріалів для оптики, електроніки і атомної енергетики. Матеріали дисертації використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Наноматеріали» та «Нові функціональні матеріали» на кафедрі «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» МОН України, що засвідчено актом впровадження.

Повнота викладу основних результатів у опублікованих наукових працях. Завершеність, стиль викладу, відповідність вимогам.

Наукові і практичні результати роботи Н. В. Пінчук повно і в достатній кількості опубліковані у 24 наукових працях, з яких 11 – статті у провідних вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, 6 – статті у журналах, внесених до переліку наукових фахових видань України, 8 – праці внесені до науково-метричної бази даних Scopus, 1 стаття – у іноземному науковому виданні. Результати були представлені та апробовані на різних міжнародних та вітчизняних конференціях, про що свідчить наявність у списку публікацій за темою дисертації 13 тез і праць у матеріалах міжнародних наукових конференцій.

Вважаю, що дисертація Н. В. Пінчук є завершеною науковою роботою, в якій успішно розв'язана актуальна наукова задача фізики твердого тіла. Основну стратегію, напрямок, методологію та зміст досліджень, а також, тлумачення фізичної суті одержаних наукових та практичних результатів у дисертації викладені чітко і послідовно, з використанням наукового стилю викладу. Тема дисертаційної роботи і зміст її наукових та практичних результатів у повній мірі відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла, фізико-математичні науки.

У авторефераті дисертації Н. В. Пінчук достатньо повно і об'єктивно відображені основний зміст дисертації, її мета і актуальність, новизна одержаних результатів, особистий внесок авторки і висновки. Дисертація та

автореферат оформлені згідно з вимогами. Дисертаційна робота не містить ознак академічного плагіату.

Зауваження до тексту та змісту дисертаційної роботи.

В цілому дисертаційна робота виконана на високому рівні, однак, вважаю за необхідне зробити наступні зауваження.

1. Авторка іноді підміняє пов'язані між собою терміни макронапруження та макродеформації. Наприклад, на сторінці 6 дисертації зазначено: «оптимальні значення субструктурних характеристик та макронапружень ($\epsilon \leq -2\%$)». Крім того, на мій погляд, невдало обрано ідентичні значки для позначення деформацій на мікро- та макро- рівнях $\langle \epsilon \rangle$ та ϵ , відповідно, що може призводити до непорозумінь.

2. На сторінці 24 дисертації зазначено: «Елементний склад визначався з використанням рентгенофлуоресцентного методу», однак, в роботі ці данні не наведено.

3. У дисертації та авторефераті не зовсім вдало сформульовано пункт 1 розділу «Наукова новизна одержаних результатів». Авторка зазначає, що «Запропоновані фізичні механізми при формуванні нової фази (TiN, ZrN)». Про яку фазу йде мова? З тексту роботи зрозуміло, що при усіх режимах осадження в одношарових покриттях, або окремих шарах у багатошарових покриттях відбувається формування однофазного стану з кубічною кристалічною решіткою (структурний тип NaCl), наприклад, текст автореферату на сторінках 5, 11, 16.

4. В літературному огляді згадується про роботи, що розглядають процеси формування покриттів з урахуванням теплових піків, які утворюються під дією іонного бомбардування зростаючої поверхні покриття. Нажаль, для аналізу результатів отриманих у дисертаційній роботі практично не використовуються існуючі данні стосовно часових, розмірних та температурних параметрів теплових піків, хоча вони могли б бути корисні для розвитку моделі росту покриттів, що запропонована здобувачем. Треба більш чітко пояснити, що автор має на увазі під «дією теплових потоків» у пункті 1 на стор. 5.

5. Наскільки зрозуміло з тексту роботи, аналіз отриманих результатів стосовно впливу енергії частинок, що формують покриття нітридів базується на тому, що іони Ti та Zr мають близький середній заряд, а значить, енергію, яка визначається потенціалом зміщення на підкладці. Відмінності впливу потенціалу на структуру покриттів TiN та ZrN пов'язують з різницею розмірів та маси іонів. Але, слід враховувати, що зарядовий стан іонів різного сорту може значно відрізнятись. Крім того, він може змінюватись при зміні тиску азоту у камері при осадженні. [И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, В.М. Хороших. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. К.: Наукова думка, 2012.]

6. Іноді у тексті роботи зустрічаються суперечливі вислови. Наприклад, на сторінці 119 зазначено: «При моделюванні процесів осадження багат шарових покриттів TiN-ZrN виявлено, що не спостерігається перемішування шарів», що доволі дивно виходячи з результатів розрахунків наведених у таблицях 5.4 та 5.5, однак, далі на сторінці 135 обговорюється утворення твердого розчину в міжшаровій області товщиною до 2 нм внаслідок перемішування. Вважаю недоцільним одночасне використання різних одиниць виміру для зазначення товщини шарів. У Розділі 5 зустрічаються як Å, так і нм.

7. В розділах 5.3.1 та 5.3.2 обговорюється вплив кількості бішарів у багат шарових покриттів TiN-ZrN на їх характеристики. Однак, з фізичної точки зору було б більш наочно розглядати вплив товщини шарів.

8. Висновок 8 дисертаційної роботи „Показано, що при комплексному використанні великого постійного та імпульсного потенціалів зміщення, як на поверхні та і у самому покритті відсутня краплинна фаза, це характерно для всіх типів покриттів” є дуже категоричним.

9. На мій погляд не зовсім коректно приведені результати по зносостійкості ріжучих пластин з швидкорізальної сталі Р6М5 з покриттями TiN шляхом точіння сталі 45. Було доцільно порівняти стійкість пластин з покриттями з імпульсним впливом та без нього як це зроблено при вивченні абразивної стійкості покриттів. Крім того, у підпису до рис. 3.17 „Залежність величини абразивного зносу TiN покриттів від тиску азоту в вакуумній камері” зроблено помилку: переплутано місцями номери кривих 1 та 2.

10. Було б дуже наочно вибірково навести в роботі $a\text{-sin}^2\psi$ графіки, що використовувались для визначення макродеформацій та напружень, особливо у розділі 3.1.2, де йдеться про напруження різного знаку.

11. В роботі необхідно було б провести випробування зносостійкості різців з твердим багат шаровим покриттям з оптимальною архітектурою подібні тим, що проводили для одношарових покриттів.

12. В тексті є поодинокі граматичні помилки та описки на кшталт: Стор. 5 «процесів накопичуванню пошкоджень»; Стор. 80 «релаксаційні процеси не встигаю пройти»; Стор. 114 «зменшується дефектність структуру»; Стор. 67 «енергію їх усунення» (замість «енергію їх зміщення»); Стор. 5 «зіставленності процесів» (замість «порівнянності процесів»), тощо.

Разом з тим, вказані недоліки і зауваження не ставлять під сумнів основні наукові та практичні результати, положення і висновки дисертаційної роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок.

Дисертаційна робота Пінчук Н.В. «Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та постійній формах на структуру та властивості нітридних покриттів» відповідає усім вимогам, що встановлені «Порядком присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня

2013 року зі змінами), зокрема п.п. 9,11,12, а її Авторка заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
начальник лабораторії надтвердих
аморфних алмазоподібних і
полікристалічних алмазних покриттів
відділу іонно-плазмової обробки матеріалів
Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний
інститут» НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

В.Є. Стрельницький

Підпис Стрельницького Володимира Євгенійовича
ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар ННЦ «ХФТІ» НАН України

О.В. Волобуєв

