

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Якущенка Івана Володимировича

«Структурні характеристики та фізико-механічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації»,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла

1. Актуальність і практичне значення роботи

До сучасних матеріалів пред'являється комплекс вимог щодо фізичних властивостей, який не можуть забезпечити одно-, дво- і навіть трикомпонентні системи. Дані вимоги також відносяться до захисних покриттів для ріжучого інструменту, оскільки вони повинні одночасно мати високі значення твердості, зносостійкості, корозійної стійкості, жаростійкості і термостабільності. У традиційних сплавах, дво- і трикомпонентних є базові елементи (Fe, Ni, Cu, Mo, Al і ін.), що визначають кристалічну решітку матеріалу. Фазовий склад таких сплавів легко прогнозувати виходячи з подвійних або потрійних діаграм стану.

Високоентропійні сплави (ВЕС) виділені в особливу групу, так як процеси структуро- і фазоутворення в них, а також дифузійна рухливість атомів, механічні властивості і термічна стабільність істотно відрізняються від аналогічних процесів в традиційних сплавах. У високоентропійних сплавах велику роль відіграє ентропія змішування, яка досягає максимальної величини, коли компоненти в п'яти- або шестикомпонентних ВЕСах знаходяться в еквіатомній концентрації. Високі значення ентропії змішування ($S_{\text{mix}} > 13$ Дж/моль·К) в ВЕСах знижують енергію Гіббса багатокомпонентної системи, в результаті чого істотно підвищується ймовірність формування в них твердих розчинів заміщення, які мають просту кристалічну решітку (ОЦК або ГЦК), що і спостерігається експериментально. Кристалічна решітка в ВЕСах, що складається з атомів різнорідних елементів з різною електронною будовою і розмірами, істотно викривлена.

Унаслідок цих особливостей ВЕСи мають ряд покращених фізичних властивостей, в тому числі і механічних. Для них характерні сприятливе поєднання міцності і пластичності, висока стійкість як до термічних, так і до механічних впливів. Механічні властивості ВЕСів визначаються їх фазовим складом і мікроструктурою, які залежать від технології їх отримання.

Таким чином, дослідження залежності механічних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів в залежності від

технологічних параметрів вакуумного осадження та подальшої обробки, наприклад, іонної імплантації, є актуальним завданням сучасного матеріалознавства і фізики твердого тіла.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій

Метою дисертаційної роботи є вирішення наукової задачі, яка полягає у встановленні фізичних закономірностей зміни фазового складу, структурно-напруженого і дефектного стану, механічних і трибологічних властивостей п'яти- і шестикомпонентних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ у залежності від умов осадження – тиску робочого газу та потенціалу зміщення на підкладці, та під впливом іонної імплантації негативними однозарядними іонами Au^- .

Для досягнення поставленої мети автор провів комплексне експериментальне дослідження покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ та встановив, що підвищення тиску азоту у вакуумній камері в процесі осадження призводить до збільшення його концентрації в покриттях, і зменшення концентрації легких складових елементів. Показано, що в обох типах покриттів співіснують дві основні кристалічні фази - ОЦК і ГЦК, причому об'ємна частка ГЦК фази збільшується зі зростанням тиску робочого газу. У початковому стані, після осадження, в покриттях діють напруження стиснення.

При трактуванні експериментальних результатів автор спирається на багато добре апробованих робіт, присвячених дослідженню структури і фізичних властивостей ВЕС покриттів. Ці роботи добре проаналізовані в літературному огляді і свідчать про добре володіння автором предметом дослідження. Вважаю, що теоретичні моделі фізики твердого тіла і математичні методи обробки експериментальних результатів, які використані автором і за допомогою яких в дисертації сформульовані наукові положення та висновки повністю коректні і обґрунтовані.

3. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих роботах

Основні результати дисертаційної роботи досить повно викладені в 9 статтях у фахових наукових журналах, серед яких більшість опубліковані в міжнародних журналах, і в 6 матеріалах і тезах наукових міжнародних і вітчизняних конференціях.

4. Достовірність та новизна отриманих результатів

Достовірність отриманих в роботі експериментальних результатів забезпечена наступним:

1. Досліджувані в роботі п'яти-і шестикомпонентні нітридні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ були синтезовані методом вакуумно-дугового осадження в установці «Булат-3Т», яка добре апробована в багатьох вітчизняних і зарубіжних лабораторіях на багатокомпонентних нітридних покриттях.

2. Визначення хімічного складу виконувалося за допомогою декількох сучасних незалежних методів фізико-хімічного аналізу: рентгеноспектрального енерго-дисперсійного мікроаналізу, резерфордівського зворотного розсіювання і часопротіної вторинної іонної мас-спектрометрії.

3. Дослідження структури покриттів, їх напруженого стану у вихідному стані та після проведення іонної імплантації, проводилося за допомогою добре апробованих експериментальних методик: високороздільної просвічувальної електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії.

У роботі отримані такі нові результати:

1. Підвищення тиску робочого газу під час осадження п'яти- і шестикомпонентних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ призводить до підвищення концентрації азоту в них і збільшення об'ємної частки ГЦК фази. При цьому в п'ятикомпонентних покриттях $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ відбувається зміна фазового складу від аморфного до нанокристалічного з віссю текстури [200], а в шестикомпонентних покриттях $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ при низькому тиску робочого газу аморфна фаза не утворюється, а відразу формується нанокристалічна фаза із середнім розміром зерен 17-20 нм і віссю текстури [111]. У покриттях діють напруження стиснення.

2. Іонна імплантація негативними іонами Au^- призводить до неупорядкованості поверхневого шару покриття, збільшення частки ОЦК фази та зменшення розміру нанозерен до 0,8-1 нм і зміни напруженого стану.

3. Іонна імплантація негативними іонами Au^- призводить до збільшення твердості покриттів шестиелементних нітридів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ до максимального значення 39,05 ГПа (при значенні відносного модуля Юнга 296 ГПа) а індексу в'язкопластичності до 0,123.

5. Наукове і практичне значення результатів дисертації

Результати дисертаційної роботи розширюють наукові уявлення щодо впливу умов осадження (тиску робочого газу і негативного потенціалу

зміщення на підкладці) і подальшої іонної обробки негативними іонами Au⁻ багатокомпонентних нітридних покриттів на їх фізичні властивості. Прикладне значення отриманих результатів полягає в їх використанні при розробці фізико-технологічних основ отримання багатокомпонентних покриттів з необхідним фазово-структурним складом, напруженим станом, твердістю, і корозійною стійкістю. Досліджені нітридні покриття (TiZrAlYNb)_{N_x} і (TiZrHfVNbTa)_{N_x} можуть використовуватися як захисні зміцнюючі і корозійностійкі покриття.

6. Зауваження до роботи

При ознайомленні з дисертаційною роботою Якущенко І.В. не виникло принципових зауважень, які б стосувалися її основних положень і висновків. Є зауваження, пов'язані з подачею деяких результатів, неясністю деяких формулювань, оформленням роботи:

1. Як видно з електронно-мікроскопічних знімків, наведених на рис.3.2-3.4 дисертаційної роботи і рис.1 автореферату в п'ятикомпонентних покриттях (TiZrAlYNb)_{N_x} досить велика концентрація крапельної складової. У дисертаційній роботі недостатньо повно обговорюється її роль у формуванні елементного, фазового та напруженого стану покриттів.

2. В роботі іонна імплантація шестиелементних покриттів (TiZrHfVNbTa)_{N_x} проводилася важкими негативними іонами Au⁻. Не ясно, чим обумовлений вибір атомів золота і їх негативний заряд.

3. Товщина імплантованого шару складає всього 34 нм. Така товщина є малою для практичного використання покриттів в якості зміцнюючого шару.

4. У формулі для розрахунку усередненої величини макронапружень 3.2 на стор. 90 дисертаційної роботи і 2 на стор. 9 автореферату не вистачає модуля Юнга.

5. Не зрозуміло, чому в таблиці 3.4 дисертаційної роботи і таблиці 2 автореферату для кожного із зразків (№ 1, 2 і № 4, 5) наведено по три значення макродформацій і тільки одне значення напружень.

6. У роботі є невеликі технічні похибки:

а) У тексті автореферату на стор.9 написано "У таблиці 2 наведені результати розрахунків числових значень макродформації, а також середнього модуля пружності та коефіцієнта Пуассона". Насправді в таблиці наводяться значення макродформацій і напруг.

б) У підпису до таблиці 5.4 дисертації і таблиці 7 автореферату «сталь 45 (підкладка) - Al₂O₃», а в самій таблиці «сталь Р6М5».

в) В авторефераті таблиці пронумеровані 1,2,3 а потім 6 і 7.

Зазначені недоліки не є принциповими і не зменшують важливість отриманих результатів.

7. Відповідність дисертації встановленим вимогам

Результати наукових досліджень, які склали зміст дисертаційної роботи Якушенка І.В., викладені в ній зрозуміло і чітко. Дисертація написана з використанням академічного стилю викладу матеріалу, добре ілюстрована і якісно оформлена. Це свідчить про професіоналізм автора. Основні результати дисертації опубліковані в 9 статтях у фахових наукових журналах. Загальна кількість наукових публікацій, в яких викладені основні наукові і практичні результати дисертації, відповідають вимогам ДАК України. В авторефераті дисертації повністю відображено основний зміст дисертації, її актуальність і мета, новизна отриманих результатів, особистий внесок автора і висновки.

Вважаю, що дисертаційна робота Якушенка І.В. виконана на високому рівні. Вона є закінченим дослідженням, в якому вирішена важлива і актуальна задача фізики твердого тіла, яка полягає у встановленні впливу імплантації негативними іонами Au⁻ і фізико-технологічних умов осадження – тиску робочого газу (N₂) і потенціалу зміщення на підкладці на фазовий, структурно-напружений і дефектний стан, механічні та трибологічні властивості п'яти- і шестиелементних нітридних покриттів (TiZrAlYNb)N_x і (TiZrHfVNbTa)N_x. Дисертаційна робота повністю відповідає всім вимогам, які встановлені «Порядком присудження наукових ступенів и присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» для кандидатських дисертацій, а її автор Якушенко І.В. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:
професор кафедри
фізики металів і напівпровідників
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"
МОН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор



Зубарев

Є.М. Зубарев

