

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Бондара Олександра В'ячеславовича  
«Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та  
багатошарових наноструктурних покриттів»,  
представленої на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

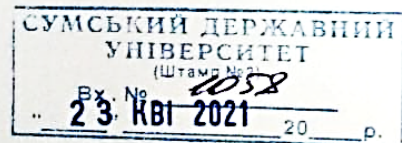
### 1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Перспективним шляхом вирішення проблеми створення захисних покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями є розробка та осадження комплексних покриттів на основі нітридів або карбідів тугоплавких та перехідних металів, що можуть поєднувати в межах одного покриття корисні властивості різних складових елементів. Поширеними методами осадження даних покриттів є вакуумно-дугове осадження та магнетронне розпорошення, основні переваги та недоліки яких давно відомі.

Першим можливим варіантом реалізації комплексності захисних покриттів є створення багатошарових покриттів на основі чергування послідовних шарів із нітридів різних металів, що ґрунтується на гіпотезі, що подібні багатошарові покриття внаслідок певних фізичних причин (зменшення розмірів зерен, наявність великої кількості міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій тощо) демонструватимуть суттєво вищі показники твердості до 40 ГПа та навіть вище у порівнянні з класичними одношаровими покриттями TiN, MoN, ZrN і CrN, твердість яких коливається в межах від 20 до 24 ГПа. Також багатошарові покриття можуть демонструвати значно кращий спротив зношуванню та окисленню внаслідок дії високих температур завдяки осадженню нанорозмірних шарів із нітридів або карбідів різних перехідних металів з різною термічною стійкістю. Основними параметрами, що можуть безпосередньо впливати на структуру та властивості багатошарових покриттів, є умови осадження, такі як тиск реакційної атмосфери, потенціал зміщення, температура підкладинок, товщина окремих нітридних або карбідних шарів.

Іншим можливим варіантом реалізації комплексності захисних покриттів є створення багатокомпонентних покриттів на основі нітридів високоентропійних сплавів. Наприклад, додавання цирконію, гафнію та алюмінію до класичного нітриду титану позитивно відбивається на його термічній стабільності, стійкості до окислення та корозії, додавання ванадію дозволяє зменшити коефіцієнт тертя, ніобію та хрому – збільшити твердість.

Властивості, фазовий, структурний та дефектний стан вже осаджених покриттів можна змінювати за допомогою термічного відпалення або іонної імплантації. Отже, визначення меж впливу даних чинників також є актуальною



задачею.

Тому дисертаційна робота Бондара О. В., що присвячена визначенню загальних закономірностей формування структурно-фазового стану багат шарових та багатокомпонентних захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних та тугоплавких металів, розуміння аспектів впливу умов осадження та пост-конденсаційної обробки на фізико-механічні та трибологічні властивості даних покриттів є актуальною задачею з точки зору фундаментальної та прикладної науки.

## **2. Зв'язок роботи з науковими програмами і темами**

Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках декількох держбюджетних науково-дослідних тем. Дисертант виступав керівником однієї держбюджетної науково-дослідної теми та виконавцем двох інших тем. Також дослідження проводилися у рамках спільних українсько-білоруських проектів за участю здобувача як виконавця у межах співробітництва між ДФФД України та Білорусі. Зміст держбюджетних робіт, у виконанні яких був задіяний Бондар О.В., цілком відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України, зокрема розвитку фізичних основ синтезу багатокомпонентних та багат шарових нітридних наноструктурних покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями.

## **3. Наукова новизна**

У рамках дисертаційної роботи було розвинуто новий науковий напрям «Фізичні властивості нових багатокомпонентних та багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів». До важливих наукових результатів слід віднести наступні:

– Встановлено взаємозв'язок між структурою нанокристалічних покриттів на основі нітриду ніобію, легованих алюмінієм і кремнієм, та їх фазовим складом і стехіометрією. Вперше показано, що збільшення концентрації кремнію або алюмінію призводить до формування покриттів NbSiN, що складаються із кластерів нанокристалів NbN<sub>x</sub>, або нанокомпозитних структур типу ГЦК-NbN+a-AlN, NbN+(Nb,Al)N+a-AlN відповідно.

– Встановлено загальні закономірності формування мікроструктури багат елементних покриттів на основі нітридів тугоплавких та перехідних металів, визначено їх зв'язок з механічними та трибологічними властивостями у залежності від параметрів осадження покриттів. Показано, що зі збільшенням тиску реактивного газу азоту в покриттях (TiZrAlYNb)N відбувається перехід від аморфного стану до нанокластерного або нанокристалічного.

– Аналіз та узагальнення результатів комплексного дослідження структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей багат елементних нанокристалічних нітридних покриттів до та після іонної імплантації дозволили

встановити граничну дозу іонів золота та азоту, при якій у області імплантації відбувається перехід від нанокристалічного стану до аморфного.

– Вперше експериментальними методами встановлена залежність твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  від товщини бішарів. Показано, що максимальна твердість до 42 ГПа досягається при товщині бішарів 40 – 50 нм.

– Установлено, що на величину твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  суттєво впливає температура підкладинок при осадженні. Максимальна твердість по Кнуппу (56 ГПа) та модуль пружності (330 ГПа) досягаються для покриттів, осаджених при температурі підкладинок 625 К, що пов'язане з формуванням кристалічних шарів SiC з переважною текстурою зростання (001).

– За результатами моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки, які узгоджуються з експериментальними даними, було встановлено домінуючий вплив інтерфейсів на механічні властивості покриттів: збільшення твердості покриттів NbSiN у порівнянні з NbN пов'язане з наявністю міжфазних меж, що мають аморфоподібну структуру, а тверді розчини ГЦК- $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  розпадаються при концентраціях ніобію, менших за 67 ат.%, та формують нанокompозитну структуру; зростання твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  відбувається завдяки формуванню переважної орієнтації кристалітів (111); товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі SiC відіграють визначальну роль у досягненні максимальної твердості покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ .

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

Достовірність та обґрунтованість отриманих автором експериментальних результатів підтверджується використанням комплексу сучасних апробованих підходів до аналізу структурно-фазового стану, елементного складу, морфології поверхні та поперечних перетинів, фізико-механічних і трибологічних властивостей отриманих покриттів, серед яких варто окремо наголосити на використанні резерфордівського зворотнього розсіяння та методу анігіляції позитронів. Чисельно-аналітичне моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки добре узгоджується з отриманими експериментальними даними та допомагає зрозуміти природу фізичних процесів, що відбуваються в досліджуваних конденсатах.

#### **5. Повнота викладу наукових положень дисертаційної роботи**

Результати роботи доповідалися та обговорювалися на багатьох міжнародних конференціях у вигляді як усних, так і стендових доповідей. За результатами проведених досліджень опубліковано загалом 58 наукових праць. Серед праць, у яких опубліковані основні результати, налічується 22 статті у періодичних рецензованих наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти України на корисну модель та

2 розділи у монографіях, виданих англійською мовою, а також 4 статті у матеріалах конференцій, що індексується наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection. Серед наукових праць апробаційного характеру опубліковано 6 статей у матеріалах конференцій, з яких 2 індексуються наукометричною базою Scopus, а також 19 тез доповіді на наукових конференціях, з яких 4 індексуються наукометричною базою Scopus.

### **6. Практична цінність отриманих результатів**

Розвинені в дисертаційній роботі методи осадження багатошарових і багатокомпонентних наноструктурних нітридних покриттів можуть бути застосовані для проведення подальших прикладних досліджень і розробок з метою створення технологій отримання покриттів для захисту виробів різноманітного призначення, що працюють в екстремальних умовах. Узагальнені закономірності формування структурно-фазового складу покриттів, а також залежності фізико-механічних властивостей досліджуваних покриттів від їх структури та умов осадження дозволить успішно розв'язувати прикладні задачі зі створення захисних нітридних покриттів із заданими властивостями. Основні закономірності формування складу та властивостей багатошарових і багатокомпонентних покриттів можуть отримати подальший розвиток при розробці більш складних комбінованих багатоеlementних/багатошарових систем з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями, а також з покращеними біосумісними характеристиками. Закономірності структуроутворення у багатошарових та багатоеlementних покриттях при певних умовах осадження можуть бути застосовані для проведення подальших фундаментальних наукових досліджень з метою з'ясування механізмів формування структур більш складних покриттів, для яких ці механізми невідомі на поточний момент, або ж для створення підходів до формування нових типів покриттів шляхом варіації параметрів осадження, архітектури та елементного складу.

### **7. Зауваження щодо дисертаційної роботи**

1. Особливі зауваження до оформлення та стилістики дисертаційної роботи відсутні, хоча деколи по тексту трапляються русизми або ж помилкове використання відмінків та закінчень, як то «азота» замість «азоту» тощо.

2. Попри досить значну на теперішній час кількість робіт, присвячених багатокомпонентним та багатошаровим покриттям, у списку використаних джерел автором дисертації наведено близько 350 наукових праць. Вважаю, що цю кількість можна було зробити дещо більшою.

3. Із першого розділу не зовсім зрозуміло, чим саме нітридні багатоеlementні покриття є кращими за, наприклад, карбідні чи просто покриття на основі високоентропійних сплавів.

4. У другому розділі, на мій погляд, було б доцільним більш детально описати цікавий метод позитронної анігіляції та вказати його основні переваги у

порівнянні з такими методами, як рентгенодифракційний аналіз або РЕМ з мікродифракцією.

5. У розділі 3.1.4 приводяться значення параметрів ґратки з точністю до 4 знаків після десяткової коми, у той час як по тексту дисертації автором часто використовується точність лише до трьох знаків після десяткової коми.

6. У дисертації сказано, що середня глибина проникнення позитивно заряджених іонів азоту при проведенні іонної імплантації складає близько 50 нм, у той час, як експериментальні дослідження за методом ВІМС дають значення близько 68-72 нм. Чи може це бути пов'язане з умовами шавлення матеріалу покриттів пучком аргону?

7. На результатах досліджень покриттів за методом просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (рис. 3.65) показані лише площини, однак відсутні дифракційні картини. На мій погляд, привести дифракційні картини було б більш вірним рішенням, що сприяло б глибшому розумінню фізичних процесів, що відбуваються у покриттях.

8. У п'ятому розділі описані результати першопринципного моделювання не для всіх досліджуваних покриттів. Очевидно, що проведення та інтерпретація таких розрахунків пов'язані зі значними труднощами, однак наявність розрахунків для багатокомпонентних покриттів могла б ще більш посилити дану дисертаційну роботу.

Варто зазначити, що представлені зауваження та недоліки не принижують значущість одержаних в дисертаційній роботі результатів, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист, і жодним чином не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

### **8. Загальні висновки по роботі**

У цілому, вважаю, що дисертаційна робота Бондара О.В. є цілеспрямованим та завершеним експериментальним і теоретичним дослідженням, що було виконано на високому науковому рівні та викликає безсумнівну цікавість як з наукової, так і з практичної точки зору. У дисертаційній роботі набули свого подальшого розвитку питання визначення загальних закономірностей формування структурно-фазового стану багатощарових та багатокомпонентних захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних та тугоплавких металів, а також розуміння аспектів впливу умов осадження та пост-конденсаційної обробки на фізико-механічні та трибологічні властивості даних покриттів. Зміст автореферату ідентичний основним положенням дисертації, у ньому викладені мета та задачі дослідження, наукова новизна, описана актуальність вибору теми досліджень, вказані методики проведення експериментальних досліджень та першопринципного моделювання, приведені основні результати та висновки. Автореферат оформлений відповідно до вимог.

## 9.Висновок


Дисертаційна робота Бондара Олександра В'ячеславовича «Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів» є закінченою науковою працею, в якій розроблені принципи створення багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів. В роботі запропоновані нові технологічні процеси одержання багатокомпонентних, багатошарових та композиційних покриттів, що забезпечили підвищення експлуатаційних характеристик та працездатності виробів різного призначення.

В цілому вважаю, за своїм змістом, актуальністю, науковою новизною та достовірністю отриманих результатів, теоретичним рівнем та практичним значенням результатів досліджень, важливістю проблеми, що вирішена повністю - дисертаційна робота відповідає вимогам ВАК України, які пред'являються до докторських дисертацій зокрема пунктам 9, 10 і 12 «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013), а автор роботи – Бондар Олександр В'ячеславович – заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

### Офіційний опонент

Старший науковий співробітник відділу нових фізико-хімічних способів зварювання № 006

Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України  
доктор технічних наук, старший науковий співробітник

 Тюрін Юрій Миколайович

Підпис Тюріна Ю.Н. ПІДТВЕРДЖУЮ

Вчений секретар Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України  
Кандидат технічних наук



Клочков Ілля Миколайович