

Рецензія

завідувача відділу фізики радіаційних явищ та матеріалознавства
Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут",
член-кореспондента НАН України, доктора фізико-математичних наук,
професора Толстолицької Галини Дмитрівни
на дисертаційну роботу Бортницької Маргарити Олександрівни
«Закономірності формування та властивості іонно-плазмових покриттів
на основі МАХ фаз», представлену на здобуття ступеня доктора філософії з галузі
знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

У 21 столітті пошук матеріалів, які поєднують властивості металу та кераміки, стає все більш важливим. Унікальним поєднанням металевих і керамічних властивостей володіють МАХ фази. Подібно до металів, МАХ фази є хорошими провідниками, мають хороші теплові властивості. Коефіцієнт теплового розширення МАХ фаз знаходиться між показниками безкисневої кераміки та металів. Подібно до керамічних подвійних карбідів і нітридів МХ, сімейство МАХ фаз демонструє пружну жорсткість. МАХ фази м'якші, ніж більшість конструкційної кераміки, але твердіші, ніж більшість металів.

Нанесення покриттів МАХ фаз на поверхню матеріалів - ефективний і економічний спосіб підвищення фізико-хімічних характеристик, працездатності і термінів служби виробів, зокрема, для захисту конструкційних матеріалів турбін, двигунів, насосів, підшипників, високотемпературних електричних контактів, термобар'єрів, аварійно-стійких оболонок палива на атомних електростанціях та ін. Перешкодою для широкого застосування покриттів МАХ фаз є високі температури синтезу, проте застосування іонно-плазмових методів фізичного осадження може дозволити значно знизити температуру синтезу за рахунок високої енергії частинок, які утворюють покриття, що важливо для багатьох термочутливих матеріалів основи.

Незважаючи на значний інтерес дослідників до процесів синтезу МАХ фаз все ще недостатньо досліджені фізичні механізми формування структури покриттів. Успішне застосування покриттів МАХ фаз вимагає розуміння того, як спосіб та параметри осадження впливають на склад, кристалографічну будову та морфологію. Крім того, важливо визначити зв'язки між структурою та фізико-механічними і технологічними властивостями отриманих покриттів.

Дисертаційна робота М.О. Бортницької присвячена виявленню закономірностей формування структури іонно-плазмових покриттів, що осаджуються з катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, а також, встановленню зв'язків між параметрами синтезу, складом, структурою, механічними і трибологічними властивостями покриттів та їх стійкістю до окислення. Робота містить наукові данні корисні для розробки простих і економічних процесів синтезу покриттів МАХ фаз з використанням одного багатокомпонентного катода. **Актуальність теми** дисертаційної роботи не викликає сумнівів, адже в роботі отримано низку нових унікальних та важливих результатів.

Дисертація базується на восьми статтях, які **опубліковано** в наукових фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, та одинадцяти тезах міжнародних конференцій. Серед них 1 стаття у журналі «*Composite Structures*» з кварталом Q1 згідно з рейтингом Scimago Journal & Country Rank (SJR), 1 стаття у журналі «*Materials Science*» з кварталом Q1, 2 статті в журналі «*Problems of Atomic Science and Technology*» з кварталом Q3, інші - у журналах з кварталом Q4. Всі статті і тези опубліковано у співавторстві, втім особистий внесок здобувача був визначальним, особливо у вдосконаленні методів аналізу елементного складу та механічних характеристик зразків з покриттями, а також систематизації великого об'єму експериментальної інформації. М.О. Бортницька брала участь у написанні статей та представляла особисто матеріали досліджень на міжнародних конференціях з усними доповідями.

Основні результати дисертаційної роботи.

Загальний обсяг дисертаційної роботи, що подана на рецензію, нараховує 160 сторінок, та складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел з 201 посилання, чотирьох додатків, та містить 53 рисунки. У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, та описано її зв'язок із науковими програмами. Сформульовано мету і завдання роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, розглянуто практичну цінність отриманих результатів та їх наукову новизну, а також наведено дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ присвячено аналізу сучасного стану та перспектив розвитку досліджень структури та властивостей функціональних покриттів на основі МАХ фаз. Стисло розглянуті основні методи синтезу покриттів МАХ фаз і визначені переваги методів іонно-плазмового осадження. Зазначено, що найбільш дослідженими є магнетронні покриття МАХ фаз. Методи вакуумно-дугового осадження та іонного розпилення менш вивчені, незважаючи на високий потенціал для зниження температури синтезу. Використання одного багатоконпонентного катоду, що забезпечує стехіометрію МАХ фази, виглядає перспективним для спрощення промислових процесів. При розгляді властивостей покриттів значну увагу зосереджено на шляхах досягнення високих механічних і трибологічних властивостей, стійкості до ерозії та окислення. Обговорюються перспективні сфери застосування покриттів на основі МАХ фаз.

У **другому розділі** детально розглянуто методичні особливості досліджень та експериментальне обладнання. У достатньому обсязі для подальшого розуміння проведених досліджень описані методи, що застосовані для синтезу покриттів, а саме: іонне розпилення (за допомогою дугового джерела газової плазми), вакуумно-дугове осадження і магнетронне розпилення постійного струму. Надано опис конструкції установок для осадження покриттів. Розглянуто методики досліджень складу та структури покриттів: рентгенофлуоресцентний аналіз, рентгенівський мікроаналіз, Оже-

спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна та оптична мікроскопія. Описані методики наноіндентування покриттів, визначення їх трибологічних властивостей, стійкості до кавітації, випробувань на фретинг-втому та стійкість до окислення.

У **третьому розділі** вперше проведені порівняльні дослідження складу і структури покриттів, що осаджуються з катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C методами іонного і магнетронного розпилення та вакуумно-дугового осадження. З'ясовано, що багатокомпонентні катоди на основі МАХ фаз, які отримують шляхом гарячого пресування порошкових сумішей, можуть бути ефективно застосовані для виготовлення функціональних покриттів у широкому діапазоні змін параметрів іонно-плазмового осадження. Відпрацьовано процеси осадження якісних покриттів товщиною до 10 мкм різними методами. Показано, що МАХ фаза Ti_2AlC належить до матеріалів, які важко розпилюються. Виявлено, що на елементний склад наноструктурних покриттів, отриманих методами іонного розпилення та вакуумно-дугового осадження із застосуванням катода на основі МАХ фази Ti_2AlC , значний вплив має величина потенціалу зміщення на підкладці.

Розділ 4 дисертаційної роботи присвячено дослідженню механічних властивостей отриманих покриттів. Зазначено, що всі покриття показали досить високі показники при наноіндентуванні. Тим не менше, вони характеризуються значним розбігом твердості (9-30 ГПа) та модуля (Юнга 150-340 ГПа) завдяки різниці елементного і фазового складу. Твердість покриттів, осаджених методом іонного розпилення, зростає при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці, а магнетронних – при збільшенні потужності розряду. Показано, що нанесення на сталеві зразки вакуумно-дугових покриттів, які містять МАХ фазу Ti_3AlC_2 , збільшує опір фретинг-втомі. Виявлено негативний вплив додавання Nb на трибологічні характеристики покриттів на основі $TiC+Ti_3AlC_2$. Навпаки, при додаванні Sn питома швидкість зношування покриттів зменшується на порядок при температурі 20°C і у 6 разів при температурі 500°C.

У **розділі 5** наведено результати дослідження стійкості покриттів до окислення. Наведено детальні дослідження характеристик покриттів у початковому стані та після витримки у повітряній атмосфері при температурі 600°C протягом 1000 годин. Після окислення у магнетронних покриттях (Ti,Al)C виявлені MAX-фази Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 , які забезпечують високу електропровідність $(3-4) \times 10^5$ Ом/м. З'ясовано, що наноструктурні покриття з MAX фазою Ti_2AlC , отримані методом вакуумно-дугового осадження на підкладках з Ti фольги, мають стійкість до окислення вищу, ніж стійкість об'ємної Ti_2AlC , внаслідок утворення на поверхні складних сполук Ti-Al-(C,N,O), причому поверхня покриття зберігає високу електропровідність $1,3 \cdot 10^6$ См/м.

У **висновках** до роботи стисло представлено основні результати роботи. Висновки дисертації повністю відповідають поставленій меті дослідження та змісту отриманих результатів.

Не буду повторювати всі інші результати, котрих чимало. Хочу тільки підкреслити що всі результати отримані дисертантом вперше. Дисертаційна робота написана ясно та послідовно, кожен розділ дисертації є доповненням попереднього. Необхідно відмітити, що незважаючи на достатньо високий рівень написання дисертаційної роботи, до неї є **зауваження**.

1. В тексті та на рисунках присутні друкарські помилки, подекуди відсутні знаки пунктуації, наприклад, стор. 26, 2-й рядок знизу.
2. На рисунках 3.12 та 3.18 бажано більш чітко вказати масштаб на електронно-мікроскопічних зображеннях покриттів.
3. У кінці підрозділу 3.3.1. зазначено: «Було з'ясовано, що додавання у вакуумну камеру Ar (до тиску 0,05 Па), сприяє формуванню MAX фази при потенціалі підкладки 50 В», однак не наведені дифрактограми таких покриттів, і не зрозуміло, як цей факт використовували у подальших експериментах.
4. У підрозділі 4.3.2. слід більш детально пояснити зображення на рис.4.6, що містять фото після індентування покриттів. Яку інформацію дає фото

поверхні кульки після випробування? Не зовсім зрозуміло як визначали адгезію покриттів і як вона корелює з результатами трибологічних випробувань.

Але зазначені недоліки не применшують загальної високої оцінки дисертації.

Підсумовуючи, маю відзначити, що дисертаційна робота Бортницької М.О. «Закономірності формування та властивості іонно-плазмових покриттів на основі МАХ фаз», є оригінальною завершеною науковою працею, що повністю **відповідає вимогам** пп.7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 зі змінами від 21 березня 2022 р. № 341, від 19.05.2023 № 502 і від 03.05.2024 № 507. За своєю спрямованістю та змістом дисертаційна робота відповідає спеціальності 104 – Фізика та астрономія, галузі знань 10 – Природничі науки. Дисертація містить обґрунтовані висновки на основі одержаних здобувачем достовірних результатів, характеризується єдністю змісту та відповідає принципам академічної доброчесності, а її автор, **Бортницька Маргарита Олександрівна** заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Рецензент: завідувач відділу фізики

радіаційних явищ та матеріалознавства

Національного наукового центру

"Харківський фізико-технічний інститут",

член-кореспондента НАН України,

доктор фізико-математичних наук, професор

Галина ТОЛСТОЛУЦЬКА