

## Отзыв официального оппонента

на диссертацию **Чичерской Анны Леонидовны** «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Работа посвящена исследованию процессов, происходящих при воздействии тлеющего разряда постоянного тока на проводящую поверхность, разработке методик и стандартных образцов для определения толщины и химического состава гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ). В настоящее время контроль химического состава и толщины покрытий на производстве проводят, зачастую, очень трудоемкими и длительными методами или с использованием дорогостоящей аппаратуры. В связи с этим внедрение относительно простого, экспрессного метода АЭС ТРПТ для контроля технологии нанесения покрытий с обеспечением его аттестованными методиками анализа, градуировочными и стандартными образцами толщины и состава является актуальной задачей.

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, заключение, список цитируемой литературы, состоящий из 138 наименований, и 8 приложений. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков и 17 таблиц.

**Во введении** автором освещены вопросы, касающиеся актуальности, степени разработанности темы исследования, целей, научной новизны и практической значимости работы, представлены основные положения, выносимые на защиту. В частности, автором диссертации в этом разделе показано, что вопросы применимости метода АЭС ТРПТ для анализа покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb проработаны недостаточно, число исследований, опубликованных по этим направлениям в российских и зарубежных научных изданиях, крайне ограничено. Отсутствуют также данные о доступных на российском рынке стандартных и градуировочных

образцах, необходимых для разработки методик контроля химического состава и толщины гальванических покрытий методом АЭС ТРПМ. Одной из целей работы, поставленной автором для научного решения выше приведенных задач, являлось экспериментальное установление зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик.

**В первой главе** на основании анализа многочисленных литературных источников, опубликованных в отечественных и зарубежных научных изданиях, по контролю состава и толщины различных гальванических покрытий методами химического, кулонометрического, металлографического анализов, с использованием инструментальных методов (масс-спектрометрия, Оже-электронная спектроскопия и др.) и их сопоставления отдано предпочтение методу АЭС ТРПТ, как наиболее перспективному для использования в промышленных условиях. Для метода АЭС ТРПТ приведены сведения по выбору оптимальных параметров разряда, градуировки атомно-эмиссионного спектрометра, позволяющие определить основные направления исследований. Большое внимание в литературном обзоре уделено рассмотрению результатов исследований, посвященных изучению влияния физико-химических характеристик материалов на скорость их катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока. В связи с тем, что имеющиеся экспериментальные данные из литературных источников не всегда однозначно устанавливают связь между значением скорости катодного распыления от атомного номера металла и энергией сублимации, одной из целей работы, поставленной автором для научного решения этого вопроса, являлось более развернутое экспериментальное изучение зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик.

**Во второй главе** диссертации рассмотрены вопросы, связанные с формированием кратеров ионного травления в плазме тлеющего разряда постоянного тока. Первоначально для исследования формы и глубины кратеров и оценивания формы дна кратера при наличии сложного рельефа поверхности было разработано специальное программное обеспечение,

позволяющее визуализировать профиль кратера и производить математическую обработку результатов измерения профиля, полученные с использованием механического профилометра с алмазной иглой. Это позволило автору разработать способ оценки отклонения центральной части кратера от плоскости и исследовать реальные кратеры ионного травления для различных материалов. Способ оценки позволил за счет варьирования значений напряжения и силы тока подобрать оптимальные параметры разряда постоянного тока, обеспечивающие получение кратеров ионного травления с максимально плоским дном и, тем самым, высокую точность при определении толщины гальванического покрытия.

**Глава 3** диссертации посвящена исследованиям по разработке методик определения толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, и Sn-Pb, а также разработке метрологического обеспечения этих методик – градуировочных образцов. Для контроля толщины покрытий был разработан, изготовлен и аттестован независимыми методами комплект из 5 градуировочных образцов с известной толщиной гальванического покрытия Ni-P. В качестве независимых методов при аттестации использовали металлографический, спектрофотометрический (P) и атомно-абсорбционный (Ni) методы. Рентгенофлуоресцентный метод использовали для определения однородности покрытий. Градуировочные образцы аттестованы в диапазоне от 4 мкм до 30 мкм, границы абсолютной погрешности аттестации не более 0,3%. Этот комплект образцов с учетом значений относительной скорости распыления анализируемого материала был успешно применен для определения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb и может также использоваться для других материалов с известной величиной относительной скорости распыления. Также были разработаны и аттестованы комплекты градуировочных образцов состава покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb. Аттестацию проводили рентгенофлуоресцентным методом, атомно-абсорбционным (Bi, Pb) и титриметрическим (Sn) методами анализа. Всего было разработано и аттестовано 3 комплекта, включающих по 4-6 образцов для градуировки. С использованием аттестованных комплектов образцов выполнена градуировка спектрометра с тлеющим разрядом –

построены зависимости толщины покрытия от скорости катодного распыления и содержания элементов в покрытии от интенсивности аналитических линий с использованием значений относительной скорости катодного распыления образцов (мультиматричные градуировочные зависимости). С использованием разработанных градуировочных образцов аттестованы методики определения толщины и состава гальванических покрытий, которые внесены в Федеральный реестр методик измерений.

Особую научную ценность, по моему мнению, представляют результаты, изложенные в **главе 4** диссертации и посвященные исследованию зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических свойств. Полученные автором на основе систематических экспериментальных исследований данные по скоростям катодного распыления для 26 чистых металлов позволили выявить следующую закономерность: скорость распыления чистого металла прямо пропорциональна его атомному радиусу ( $r$ ), плотности ( $\rho$ ), и обратно пропорциональна температуре плавления ( $T_{\text{плав.}}$ ). Выявленная эмпирическая зависимость показала также в большинстве случаев общую согласованность с ранее опубликованными данными, полученными другими исследователями. Все это позволяет заключить, что полученные результаты могут быть охарактеризованы как новые научные знания.

Следует, однако, обратить внимание на некоторые недостатки, имеющиеся в рецензируемой работе.

1. По тексту диссертации неоднократно упоминается использование метода тлеющего разряда для проведения послойного анализа, заключающегося в определении химического состава по глубине покрытия во время его катодного травления. В диссертации приведены данные спектрального анализа только по валовому составу основных компонентов покрытий и подложки. Оценки распределения по глубине покрытия примесных компонентов, таких как Р в покрытии Ni-P, Вi в покрытии Sn-Vi не приводятся. Вопрос – какова неоднородность распределения примесей по

глубине покрытия, и как она может повлиять на результаты определения химического состава покрытия, в частности при определении Р и Vi?

2. В диссертации используется неверная расшифровка термина СКО – среднее квадратичное отклонение (см., например, стр. 63, 65). В РМГ 61-2010 «Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» предписывается использование термина СКО, как среднее квадратическое отклонение.

3. В таблице 3.2, стр. 65, приведены некорректные значения содержания примесей в аттестованных градуировочных образцах химического состава покрытий :

- покрытие Ni-P, образец ОГ-2 – лишние знаки в аттестованном значении и значении погрешности; ОГ-9, ОГ-25 – неверно рассчитано среднее арифметическое значение;

- покрытие Sn-Vi, образец ОГ-2, ОГ-22- неверно рассчитано среднее арифметическое значение; образец ОГ-15 – неверно рассчитано среднее арифметическое значение, лишний знак в значении погрешности;

- покрытие Sn-Pb, во всех образцах неверно рассчитано среднее арифметическое значение.

Допущенные в работе неточности ни в коей мере не снижают качество диссертации и не влияют на её общую положительную оценку. Работа в целом производит благоприятное впечатление, материал изложен логично, технически грамотным языком, практически с отсутствием ошибок и опечаток.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование на актуальную тему, результаты которого имеют прикладное практическое значение. Разработанные градуировочные образцы и методики контроля, а также специальное программное обеспечение внедрены в практику Центральной заводской лаборатории ФГУП «УЭМЗ», г. Екатеринбург, и



успешно используются в производственном процессе, что подтверждается актами внедрения.

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в научной печати (7 работ, из них 3 – в научных журналах, входящих в перечень ВАК) и прошли апробацию на 4 конференциях, в том числе с международным участием. Автореферат объективно и в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа отвечает требованиям к кандидатским диссертациям, предъявляемым п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней. Диссертация в полной мере соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и относится к отрасли наук по химии.

Автор диссертации, **Чичерская Анна Леонидовна**, достойна присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Голик Василий Михайлович, кандидат технических наук, инженер-исследователь Центральной заводской лаборатории АО «УЭХК», 624130, Россия, г. Новоуральск, Свердловская обл., ул. Дзержинского, д. 2.

05.08.2016.

Подпись Голика Василия Михайловича заверяю.

И. о. Заместителя Генерального директора по управлению персоналом



Л.Д. Прасс