ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Колесника Євгена Валерійовича
"Закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза",
поданої до захисту на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.02.01 - Матеріалознавство

1. Актуальність обраної теми, відповідність роботи спеціальності 05.02.01-матеріалознавство, новизна досліджень та отриманих результатів

1.1. Відновлення розмірів зношених в процесі експлуатації сталевих деталей автомобільного транспорту здійснюється, зокрема, за допомогою залізних покритів, що осаджуються з електролітів, які містять солі заліза. Слід відзначити, що для покриттів, одержуваних таким способом, характерна підвищена твердість у порівнянні з аналогічними за складом матеріалами іншого походження. Тому застосування електрокристалізованих залізних покриттів забезпечує не тільки відновлення розмірів, але й додаткове поверхневе зміцнення відновлюваних деталей, що є додатковою перевагою даного способу ремонту металовиробів.

Додатково для підвищення комплексу властивостей електрокристалізованого заліза може здійснюватись його електролітичне легування іншими металевими елементами з утворенням відповідних сплавів. Окрім відновлення зношених деталей, серед інших варіантів застосування сплавів на основі заліза слід відзначити корозійний захист сталевого листа за допомогою сплавів Fe-Zn.

Виконаний здобувачем аналіз літературних джерел переконливо показав, що у більшості публікацій щодо електрокристалізованих сплавів на основі заліза основна увага приділяється електрохімічним аспектам одержання покриттів, але питання структуроутворення розглядаються не так детально. Тому дослідження процесів структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза і, зокрема, впливу легуючих елементів на формування структури є достатньо актуальними.

Чималий науковий і практичний інтерес становить з'ясування впливу різних схем легування на морфологію та кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів, особливості їх макро- та мікроструктури, на основні фізико-механічні та експлуатаційні (функціональні) властивості покриттів, що обумовлює беззаперечну актуальність обраної здобувачем теми дослідження.

1.2 Відповідність роботи спеціальності 05.02.01-матеріалознавство

Дисертація є завершеною роботою і відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство.

1.3. Наукова новизна досліджень та отриманих результатів

Слід відзначити наступні одержані здобувачем результати, що відрізняються науковою новизною:

1.3.1. Для електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni установлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елементу у покриттях від його концентрації в електроліті. Так, для сплавів Fe-Ni залежність носить експоненційний, а для Fe-Cr – логарифмічний характер, що обумовлено суттєвою різницею у швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях їх концентрацій в електроліті.

1.3.2. Установлено, що для електрокристалізованих сплавів Fe-Ni характерна суттєва зміна типу кристалічної структури осаду у порівнянні із залізом: якщо при вмісті в складі електроліту до 5 г/л нікелю в структурі покриття наявні переважно дрібні голчасті кристали, то збільшення його концентрації до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення в структурі сплаву частки сферолітів, а подальше збільшення концентрації до 20 г/л супроводжується формування повністю сферолітної структури з яскраво вираженою аксіальною текстурою <111>.

1.3.3. Показано суттєву відмінність впливу хрому та нікелю на кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Так введення хрому в електроліт практично не змінює текстуру електрокристалізованого заліза, а введення нікелю приводить до різкої зміни переважного орієнтування кристалів з <211>, характерного для залізних покриттів, на <111>. При спільному легуванні електрокристалізованого сплаву хромом та нікелем відбувається формування кристалографічної текстури, притаманної саме нікельвмісним сплавам, тобто аксіального орієнтування кристалів <111>, яке домінує над орієнтуванням <211> у всіх досліджених зразках.

1.3.4. Вперше установлено, що залежності показників механічних та магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті мають суттєво немонотонний та нелінійний характер, обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу та високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

1.3.5. Експериментально встановлено факт одночасного існування в покриттях, отриманих при спільному електроосадженні заліза та цинку з сульфатного електроліту, двох фаз з суттєво різною концентрацією цинку – інтерметаліду Fe_3Zn_{10} та твердого розчину $Fe_{75}Zn_{25}$. Наявність фази $Fe_{75}Zn_{25}$ в електрокристалізованих покриттях системи Fe-Zn установлена вперше.

1.3.6. Вперше показано, що саме наявність фази $Fe_{75}Zn_{25}$ є причиною формування специфічної морфології поверхні електрокристалізованих сплавів системи Fe-Zn з аномально високою шорсткістю, причому частка фази $Fe_{75}Zn_{25}$ по перетину шару покриття зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інших фаз.

1.3.7. Здобувачем запропоновано та розроблено ефективний метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах, який включає послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень з підвищення контрастності границь кристалів за допомогою полосно-пропускного фільтру, заснованого на перетворенні Фур'є; розділення суміжних кристалів з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму; перетворення зображення в плоску сітку границь кристалів за допомогою розбиття Вороного і подальше вимірювання розмірів кристалів та їх статистичну обробку.

2. Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна кожних наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації

Обґрунтованість наукових положень та висновків, сформульованих в роботі, забезпечується системним підходом до планування експериментальних досліджень, комплексним вибором методів досліджень, використанням теоретичних положень матеріалознавства. Новизна наукових положень підкріплена патентами України на спосіб підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів, на спосіб визначення залишкових напружень в електроосаджених покриттях та на сам електроліт для осадження покриттів сплавом на основі заліза. Достовірність отриманих результатів та висновків підтверджується обсягом та рівнем експериментальних досліджень, використанням сучасного дослідницького обладнання (рентгенівських дифрактометрів, растрового мікроскопа з системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу та інших) та декількох методів вимірювання фізико-механічних та експлуатаційних властивостей матеріалів, а також – апробацією результатів на наукових конференціях та їх впровадженням у виробництво.

3. Значимість для науки і практики висновків та рекомендацій дисертанта, можливі конкретні шляхи їх використання

Практичне значення роботи базується переважно на результатах дослідно-промислової апробації розроблених електрокристалізованих сплавів Fe-Zn та Fe-Cr-Ni та виборі оптимальної концентрації легуючих елементів в електролітах для електроосадження сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ni.

Здобувачем запропоновано практичне застосування електрокристалізованого сплаву системи Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих валів різного призначення і типорозмірів, що знайшло промислове застосування і було впроваджено у виробничий процес ПАТ "Дрогобицький завод автомобільних кранів".

Здобувачем запропоновано застосування сплавів системи Fe-Zn з підвищеною шорсткістю поверхні в якості підшару перед нанесенням полімерних або композиційних покриттів для підвищення адгезійної міцності до металевих виробів. Запропоновані сплави Fe-Zn використано для підвищення міцності адгезійного з'єднання покриттів полі-м,п-феніленізофталаміду зі сталевими виробами – від 230 (без підшару) до 670 кН/м. При цьому досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття.

На основі отриманих результатів обрано оптимальну концентрацію легуючих елементів в електролітах для одержання сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, що дозволило підвищити їх мікротвердість на 22-25%. Одержаний результат має практичне значення для оптимізації технологій нанесення покриттів Fe-Cr та Fe-Ni на металеві вироби.

Додатково слід відзначити практичне використання запропонованих здобувачем методів – методу автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах та методу визначення рівня залишкових макронапружень у покриттях з використанням модельного зразка.

4.Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому

Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 330 сторінках, містить 191 рисунок та 16 таблиць. Список використаних джерел – 262 найменування.

Оформлення роботи відповідає сучасному рівню вимог до дисертацій.

У вступі обґрунтована актуальність теми, наведені мета і задачі дослідження, описана наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, наведені дані щодо апробації і публікації результатів дисертаційної роботи.

Перший розділі містить огляд літературних даних щодо електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі, зокрема, щодо особливостей їх одержання, структури та властивостей. Зокрема, описана область застосування, особливості промислового одержання електрокристалізованого заліза, проаналізовано світовий досвід покращення комплексу властивостей електрокристалізованого заліза шляхом легування, критично проаналізовано сучасний стан структурних досліджень електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі. Виходячи з

виконаного літературного огляду, обрано напрямок, сформульовано мету і задачі дослідження для вирішення обраної наукової проблеми.

Другий розділ характеризує загальну методика і основні методи дослідження та містить результати розробки нових методів дослідження електрокристалізованих матеріалів.

Покриття електрокристалізованим залізом та сплавами на його основі завтовшки від 1 до 150 мкм одержували при температурі 55-57°С і катодній щільності струму 10 А/дм^2 з сульфатного електроліту складу: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 400 г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 100 г/л (pH = 2-3), в який додатково вводили сульфати легуючих елементів (Zn, Cr, Ni, Mn, Sn, Cu), концентрацію яких варіювали від 1 до 40 г/л (у перерахунку на іони металу) для одержання сплавів з різним вмістом легуючих елементів. В якості підкладки використовували промисловий лист із сталі 08кп.

Дослідження структури електрокристалізованих покриттів здійснювали переважно методами рентгенівського фазового та текстурного аналізів, растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, профілографії та профілометрії поверхні. В якості показників властивостей покриттів визначали мікротвердість, швидкість зношування, в'язкість руйнування, границю міцності, адгезійну міцність, магнітний опір, корозійну стійкість.

Третій розділ присвячений результатам порівняльних досліджень структури, складу та властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, виявленню взаємозв'язку між характеристиками структури та параметрами властивостей сплавів, оптимізації складу електроліту для одержання сплавів Fe-Cr та Fe-Ni з максимальною мікротвердістю.

Четвертий розділ містить результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni, дані щодо взаємозв'язку між характеристиками структури та властивостями сплавів, оптимального вмісту легуючих елементів в електроліті для осадження економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю і впливу технологічних параметрів на його структуроутворення.

П'ятий розділ містить результати досліджень впливу марганцю, олова та міді на формування структури та складу електрокристалізованого заліза. Ці легуючі елементи, хоча і мають меншу практичну цінність у порівнянні з хромом та нікелем, проте розглянуті здобувачем для розширення уявлень щодо закономірностей структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза та доповнення.

Шостий розділ наводить результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn та дані щодо концентрації цинку в електроліті для одержання сплаву з максимальною шорсткістю поверхні.

Сьомий розділ присвячений практичному використанню сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів та

його впровадженню у виробництво, а також – застосуванню сплавів Fe-Zn як підшару перед нанесенням полімерних покриттів на сталеві вироби.

Зміст дисертації відповідає меті та задачам дослідження ,а робота є завершеною.

5. Зауваження до дисертації

5.1. Вибір оптимального складу сплаву Fe-Cr-Ni здійснено виходячи із значень мікротвердості одержаних зразків, а потім для обраного сплаву констатоване зростання зносостійкості. Можливо, слід було інакше спланувати експеримент та проводити вибір сплаву виходячи із зносостійкості (замість мікротвердості), як з більш експлуатаційно важливої характеристики. При експериментальному дослідженню мікротвердості необхідно було привести на рисунках інтервали отриманих значень.

5.2. Як показано в роботі, рівень адгезійних властивостей сплаву Fe-Cr-Ni до сталі 08кп є цілком задовільним. Однак для розширення області застосування одержаних автором результатів варто було дослідити й адгезію до інших марок сталей.

5.3. Дані щодо механічних властивостей електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni наведені лише для лабораторних зразків.

5.4. В роботі автор не використовує математичне планування експериментів. Тому вибір оптимальних складів електролізованих шарів прив'язан тільки до досліджень їх фізико-механічних властивостей і не використовує багатий сучасний математичний апарат.

5.5. В табл. 4.4 "Порівняльна характеристика властивостей та параметрів електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni" слід було навести властивості для покриттів однієї товщини.

5.6. Рис. 4.26 "Відбитки алмазного індентора...", а також рис. 4.28 "Вигин зразка жерсті з покриттям..." є зайвими. Достатньо було у тексті привести числові значення мікротвердості та величини вигину відповідно.

5.7. Табл. 6.4. і табл. 6.3 відрізняються тільки використанням масових, або атомних процентів. Враховуючи невелику різницю числових значень, можна було обмежитись однією з таблиць.

Висловлені зауваження не зменшують загального високого рівня виконання роботи.

6. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях, ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації

За темою дисертації здобувачем опубліковано 45 наукових праць, із них 26 статей у вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях, серед яких 6 статей – у виданнях, що входять до міжнародної науко метричної бази даних Scopus (https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55320401600).

Основні результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на 15 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У 2015 р. робота доповідалась, обговорювалась, була схвалена і рекомендована до захисту на засіданні наукового семінару Інституту хімічних технологій та аналітики Віденського технологічного університету (Відень, Австрія) і наукового семінару кафедри технології металів та матеріалознавства Національного автомобільно-дорожнього університету (Харків).

Основні результати дисертації достатньо повно відображені у публікаціях здобувача. Зміст автореферату ідентичний основним результатам і положенням дисертації.

7. Висновок про відповідність даної роботи вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань»

Робота "Закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза", відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань», а саме згідно до п.19, в якій запропоноване рішення актуальної науково-технічної проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих сплавів на основі заліза за рахунок ефективного легування з використанням установлених закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення покриттів, отриманих в результаті комплексного аналізу впливу хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова, міді на особливості структури, морфології, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні властивості електрокристалізованих сплавів, а її автор Колесник Євген Валерійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
професор кафедри автомобілів та автомобільного господарства
Дніпродзержинського державного технічного університету,
Лауреат нагороди Ярослава Мудрого в галузі науки і техніки,
доктор технічних наук, професор Б.П. Середа

Підпис д.т.н., проф. Б.П. Середи засвідчую:

Вчений секретар
Дніпродзержинського державного
технічного університету Л.М.Сорокіна