В спеціалізовану вчену раду Д 26.207.03
при Інституті проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ-142, 03680

**В І Д Г У К**
**офіційного опонента**
**на дисертацію Колесника Євгена Валерійовича**
"Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп"
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство»

## Актуальність теми дослідження

Для підвищення рівня експлуатаційних характеристик електрокристалізованого заліза, яке застосовують у промисловості для відновлення розмірів зношених деталей машин різного призначення, може здійснюватись його електролітичне легування хромом, нікелем та іншими металевими елементами. Застосування таких електрокристалізованих сплавів на основі заліза відкриває нові можливості з точки зору підвищення терміну роботу відновлених деталей. Перевагами такого способу ремонту є можливість одержання покриттів малої товщини, а також відсутність термічного впливу на деталь.

Перспективним напрямком досліджень в цій області є дослідження впливу легуючих елементів на процеси структуроутворення покриттів, зокрема на формування морфології поверхні та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів. В існуючих літературних джерелах увага приділяється здебільшого технологічним аспектам отримання покриттів, а питання їх структуроутворення часто не розглядаються зовсім або характеризуються дуже обмежено.

В зв'язку з цим підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза є актуальною науковою проблемою, вирішення якої потребує установлення основних закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення покриттів, зокрема – комплексного аналізу впливу хімічних елементів, що спів осаджують з залізом із водних розчинів солей

(хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова, міді) на особливості структури, морфології, фазовий склад, кристалографічну текстуру та основні властивості електрокристалізованих сплавів, що зумовлює актуальність обраної здобувачем теми дисертаційного дослідження.

## Новизна, достовірність та обгрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій дисертаційної роботи

Для вирішення сформульованої проблеми Є.В. Колесник систематично та ретельно дослідив вплив хрому, нікелю, марганцю, цинку, міді та олова на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Як важливі та нові в області матеріалознавства покриттів результати можна квалфікувати такі наукові положення дисертації:

1. Здобувачем розроблено науково-технологічні засади підвищення комплексу основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів (зокрема – електрокристалізованих сплавів Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Zn) шляхом формування заданої морфології, структури, фазового складу та кристалографічної текстури.

2. Установлено, що показники механічних та магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni мають спільний нелінійний та немонотонний характер залежності від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті. Дані рентгеноструктурного аналізу вказують на переважний вплив зміни періоду кристалічної решітки сплавів на ці показники.

3. Виявлено суттєву відмінність впливу хрому та нікелю на кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Введення хрому практично не змінює текстуру електрокристалізованого заліза, а присутність нікелю в складі покриття приводить до різкої зміни переважного орієнтування кристалів з <211> (характерного для залізних покриттів) на <111>. При спільному легуванні покриттів хромом та нікелем відбувається формування кристалографічної текстури, притаманної саме нікельвмісним сплавам, тобто орієнтування кристалів <111>.

4. Для електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni виявлена суттєва відмінність характеру залежностей середнього вмісту легуючого елементу у покритті від його концентрації в електроліті. Показано, що така залежність для покриттів Fe-Ni має експоненційний характер, а для покриттів Fe-Cr – логарифмічний, причиною чого є суттєва різниця у швидкостях осадження нікелю та хрому при їх різних концентрацій в сульфатному електроліті.

5. Установлено, що введення нікелю в сульфатний електроліт залізнення приводить до зміни типу кристалічної структури осаду: при введенні нікелю в концентрації до 5 г/л в структурі в структурі наявні дрібні голчасті кристали, при збільшенні концентрації до 10 г/л в структурі сплаву з'являються сфероліти, а подальше збільшення супроводжується формуванням повністю сферолітної структури без помітних проявів інших форм росту.

6. За допомогою рентгенівських методів вперше установлено факт формування фази $Fe_{75}Zn_{25}$ при спільному електроосадженні заліза та цинку з сульфатного електроліту.

7. Вперше показано, що саме наявність фази $Fe_{75}Zn_{25}$ у складі електрокристалізованих сплавів Fe-Zn є причиною формування специфічної морфології поверхні цих сплавів, що приводить до аномального підвищення шорсткості покриттів.

8. Здобувачем розроблено новий ефективний метод автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих покриттях, який містить декілька послідовних операцій цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень: підвищення контрастності границь за допомогою полосно-пропускного фільтру; розділення суміжних складових з нечіткими границями розділу за допомогою Watershed-алгоритму; перетворення зображення в плоску сітку границь за допомогою розбиття Вороного і подальше вимірювання розмірів структурних складових та їх статистичну обробку.

Достовірність та обґрунтованість наукових результатів підтверджується коректністю формулювання наукової проблеми, постановки задач та системним підходом до їх вирішення; застосуванням класичних теоретичних положень матеріалознавства, експериментальних та розрахункових методів досліджень; достатнім обсягом експериментів, проведених на випробувальному обладнанні із застосуванням як стандартних, так і спеціально пристосованих до специфіки об'єкту дослідження експериментальних методик; позитивними результатами дослідно-промислової перевірки розроблених сплавів; апробацією на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях та семінарах; публікацією результатів у провідних рецензованих фахових виданнях, що входять до міжнародної науковометричної бази даних Scopus.

## Оцінка змісту дисертаційної роботи

**У вступі** дисертації за загальноприйнятою схемою здобувачем 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.

**У першому розділі** наведено огляд літературних даних щодо електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі, зокрема, щодо особливостей їх одержання, структури та властивостей. Зокрема, критично проаналізовано сучасний стан структурних досліджень електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі на робіт попередніх дослідників. Проаналізовано світовий досвід покращення комплексу властивостей електрокристалізованого заліза шляхом легування. Звернено увагу на кристалографічну текстуру електрокристалізованих матеріалів як суттєвий фактор впливу на властивості матеріалів. На основі літературного

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

**У другому розділі** охарактеризовані загальна методика і основні методи дослідження, наведені результати розробки нових методів дослідження електрокристалізованих матеріалів.

Серед застосованих методів дослідження слід звернути увагу на методи розроблені здобувачем. Зокрема, запропоновано і розроблено новий простий за реалізацією метод визначення залишкових напружень в електрокристалізованих покриттях з використанням модельного зразка (одержано патент України 80584), в якому наявність ізолюючого шару на зворотному боці досліджуваного зразка не має негативного впливу на точність одержуваного результату. Метод включає вимірювання прогину зразка після електроосадження покриття, навантаження вантажем ідентичного модельного зразка без покриття до забезпечення такого ж прогину, і подальше обчислення напружень як відношення максимального згинального моменту до осьового моменту опору зразка без покриття.

У зв'язку зі специфічними особливостями структури електрокристалізованих матеріалів, які викликають певні складнощі при автоматизованій обробці її зображень, зокрема, при виявленні границь структурних складових, здобувачем запропонований і розроблений метод автоматизованого визначення розміру кристалів в електрокристалізованих матеріалах, який містить операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень із застосуванням швидкого перетворенні Фур'є, Watershed-алгоритму та розбиття Вороного.

**У третьому розділі** наведені результати порівняльних досліджень структури, складу та властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, виявлений взаємозв'язок між характеристиками структури та параметрами властивостей сплавів, на основі одержаних результатів оптимізовано склад електролітів для одержання сплавів Fe-Cr та Fe-Ni з максимальною мікротвердістю.

Установлено, що фазовий склад усіх досліджених сплавів Fe-Cr та Fe-Ni завтовшки 50 мкм містить тверді розчини на основі кристалічної решітки α-Fe. Інтерметаліди у складі покриттів не виявлені. Вміст хрому та нікелю в сплавах збільшується з ростом їх концентрації в сульфатному електроліті. Проте, якщо для покриттів Fe-Ni така залежність носить експоненційний характер, то в разі використання хрому в якості легуючого елементу аналогічна залежність суттєво змінює характер та перетворюється на близьку до логарифмічної, що обумовлено суттєвою різницею у швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях їх концентрацій в електроліті.

Аналіз поперечних шліфів електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni показав, що розподіл елементів у покриттях обох типів є достатньо рівномірним за товщиною, після осадження початкового шару концентрація

елементів досить швидко стабілізується, що спостерігається вже на товщинах близько 10-12 та 8-10 мкм для сплавів Fe-Cr та Fe-Ni відповідно.

Структура поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Cr, осаджених з сульфатного електроліту з концентрацією хрому 1 г/л, відрізняється високою дисперсністю і представлена переважно дрібними кристалами (менше 1 мкм) без чітко вираженого огранювання, що утворюють набагато більш гладкий рельєф поверхні, ніж поверхня електрокристалізованого заліза без легування. Збільшення концентрації хрому супроводжується деяким збільшенням середнього розміру кристалів і утворенням відносно великих конгломератів таких кристалів. Використання нікелю в складі електроліту залізнення та збільшення його концентрації приводить до суттєвої зміни типу кристалічної структури осаду: якщо при вмісті в складі електроліту до 5 г/л нікелю в структурі покриття наявні головним чином дрібні голчасті кристали, то збільшення його концентрації до 10 г/л приводить до суттєвого збільшення в структурі електрокристалізованого сплаву частки сферолітів, а подальше збільшення концентрації легуючого елементу до 20 г/л супроводжується формування повністю сферолітної структури.

Характерною спільною особливістю досліджених електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni є переважний вплив залишкових макронапружень на їх властивості, а суттєво немонотонний та нелінійний характер залежності показників механічних та магнітних властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті (з максимумом близько 20 г/л) обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що підтверджується високим рівнем кореляції характеру вказаних залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації Cr та Ni в електроліті.

**У четвертому розділі** наведені результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni, виявлено взаємозв’язок між характеристиками структури та властивостями сплавів, обрано оптимальний вміст легуючих елементів в електроліті для осадження економнолегованого сплаву Fe-Cr-Ni з максимальною мікротвердістю і показано вплив технологічних параметрів на його структуроутворення.

За результатами досліджень показано ефективність використання сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеними експлуатаційними властивостями в якості покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість залізних покриттів. Порівняльні вимірювання мікротвердості, швидкості зношування, коефіцієнту корозії, залишкових макронапружень, шорсткості поверхні електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni показали доцільність практичного використання цього сплаву, що забезпечує, зокрема, підвищення мікротвердості на 47% та зменшення швидкості зношування на 20% у порівнянні із аналогічним залізним покриттям без легування.

**У п'ятому розділі** наведені результати досліджень впливу марганцю, олова та міді на формування структури та складу електрокристалізованого заліза, серед яких варто звернути увагу специфічний вплив міді на кристалографічну текстуру покриттів – при наявності навіть малих концентрацій міді в електроліт в покриттях повністю гальмується формуванню характерної для електрокристалізованого заліза аксіальної текстури <211>, що також супроводжується зміною форми і розмірів кристалів.

**У шостому розділі** наведені результати дослідження структури та складу електрокристалізованих сплавів Fe-Zn; визначено концентрацію цинку в електроліті для одержання сплаву з максимальною шорсткістю поверхні.

Окремо слід відзначити результати фазового аналізу покриттів, які дозволили установити причини формування специфічної високої шорсткості поверхні сплавів Fe-Zn в певному діапазоні концентрацій цинку.

Так, результати дослідження фазового складу електроосаджених сплавів Fe-Zn показали, що при малих концентраціях цинку в електроліті (1 г/л) в покриттях утворюється лише твердий розчин цинку в α-Fe – α-фаза. Подальше підвищення концентрації цинку в електроліті приводить до формування додаткових фаз. Так, при концентрації цинку 5 г/л у складі електро-кристалізованих покриттів були виявлені такі фази (в порядку зменшення інтенсивностей дифракційних максимумів): невідома фаза з решіткою α-Fe; інтерметалід $Fe_3Zn_{10}$ (Г-фаза), твердий розчин заліза в цинку (η-фаза), а також згадана вище α-фаза. Для визначення складу нової фази здобувачем було проведено прецизійне визначення періоду її решітки за положенням центру тяжіння дифракційних максимумів з подальшим обчисленням концентрації твердого розчину з урахуванням пружної деформації решітки α-Fe, зумовленої розчиненими атомами цинку згідно з методикою Любарди. Для того, щоб мінімізувати вплив на результати розрахунків залишкових макронапружень, характерних для електрокристалізованих покриттів, як еталон кутового положення дифракційних максимумів використовували дані про кутове положення максимумів залізних покриттів без легування, одержаних з сульфатного електроліту за аналогічних умов електроосадження. Як результат розрахунків встановлено, що елементний склад виявленої невідомої фази є близьким до $Fe_{75}Zn_{25}$. Подальше збільшення концентрації цинку в електроліті приводить до поступового зменшення кількості фаз $Fe_{75}Zn_{25}$ і $Fe_3Zn_{10}$ майже до повного їх зникнення. Так, при концентрації цинку 40 г/л фазовий склад електрокристалізованих покриттів представлений вже переважно η-фазою.

**У сьомому розділі** запропоновано використання сплаву Fe-Cr-Ni для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів; наведено дані щодо впровадження сплаву Fe-Cr-Ni у виробництво; запропоновано застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Zn як підшару перед нанесенням полімерних покриттів на сталеві вироби; виявлено взаємозв'язок між характеристиками структури та адгезійними властивостями сплавів Fe-Zn.

**У висновках** по дисертаційній роботі повною мірою відображені основні отримані наукові результати у стислій формі, зокрема ті, що відрізняються науковою новизною.

**У чотирьох додатках** представлені матеріали щодо впровадження та апробації результатів роботи, а також дані щодо публікацій здобувача за темою дисертації та апробації роботи на конференціях та наукових семінарах.

**Дисертація складається** зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота містить 370 сторінок (12,4 авторських аркушів основного тексту). В дисертації наведені 196 рисунків та 17 таблиць,а також перелік посилань обсягом 308 найменувань.

**Автореферат** достатньою мірою відображає зміст роботи. Основні наукові положення та результати виконаних досліджень опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях та матеріалах конференцій. За темою дисертації опубліковано достатня кількість робіт – 46 наукових праць, серед яких 26 статей у фахових виданнях, зокрема, 6 – у виданнях, що входять до бази даних Scopus.

**Дисертація викладена** цілком конкретно, послідовно, технічно грамотно, стиль викладення достатньо чіткий та логічний, оформлення відповідає сучасному рівню вимог до дисертацій.

**Дисертація не містить** наукових положень і результатів кандидатської дисертації здобувача.

## Значення для науки та практики

Виявлені здобувачем закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза є важливими для сучасного матеріалознавства і розширюють існуючі уявлення про формування твердих розчинів та інтерметалідів при легуванні електрокристалізвованого заліза металевим елементами (зокрема – хромом, нікелем, марганцем, цинком); а також про особливості формування морфології поверхні та кристалографічної текстури, що в свою чергу дозволяє цілеспрямовано впливати на технологічний процес з метою поліпшення комплексу властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза.

Установлені закономірності впливу легуючих елементів дозволили здобувачеві за сукупністю отриманих наукових результатів розробити науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза та розв’язати важливу наукову проблему – підвищення рівня фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза шляхом легування.

Розроблені наукові результати склали методичну основу для розробки та практичного застосування електрокристалізованих сплавів на основі заліза систем Fe-Cr-Ni та Fe-Zn з підвищеним рівнем показників експлуатаційних

властивостей, а також дозволили підвищити рівень фізико-механічних властивостей електрокристалізованих сплавів систем Fe-Cr та Fe-Ni.

## Зауваження

Слід вказати на наступні недоліки роботи, що викликають певні зауваження, які тим не менш не впливають на загальне позитивне враження від загального високого рівня виконання дисертації:

1. За літературними даними відомо, що електролітичне залізнення може бути використане для одержання на деталях, що потребують відновлення, достатньо товстих покриттів (завтовшки до 3 мм). Але в роботі покриття завтовшки більш ніж 150 мкм не досліджувались.
2. Для більш наочного порівняння впливу легуючих елементів слід було навести дані щодо покриттів з однаковим вмістом різних легуючих елементів.
3. Слід було дослідити не тільки спільний, а і окремий вплив хрому та нікелю на зносостійкість електрокристалізованого заліза.
4. В роботі не досліджено вплив марки сталі підкладки на структуру електрокристалізованих покриттів.
5. В роботі відсутні кількісні дані щодо адгезійних властивостей досліджених електрокристалізованих покриттів стосовно сталевої підкладки.
6. В підрозділі 3.3 зокрема згадується про вплив макронапружень на мікротвердість та магнітний опір покриттів, але числові значення макронапружень не наведені.

## Висновок

Аналіз основних положень і результатів дисертації, ознайомлення з опублікованими за темою дисертації науковими роботами здобувача, оцінка практичної значимості висновків і рекомендацій, а також рівень загальної методичної підготовки здобувача дають підставу для позитивної оцінки представленої роботи.

Дисертація Є.В. Колесника є закінченою науково-дослідною роботою, в якій поставлена та вирішена актуальна наукова проблема 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.

На основі виконаних досліджень запропоновано промислове застосування електрокристалізованих сплавів Fe-Cr-Ni та Fe-Zn відповідно для

відновлення зношених деталей машин та підвищення міцності адгезійного з'єднання металовиробів з полімерними покриттями.

Дисертація відповідає спеціальності 05.02.01 "Матеріалознавство".

Також слід відзначити загальний високий рівень підготовки здобувача, продемонстрований ним під час доповіді дисертації на науковому семінарі кафедри інженерії поверхні Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського" 29 червня 2017 р.

Таким чином, за обсягом проведених досліджень, науковим рівнем, змістом і практичною значимістю дисертаційна робота Колесника Євгена Валерійовича "Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп" відповідає вимогам, що ставляться до докторських дисертацій у п. 9, 10 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 "Матеріалознавство".

Офіційний опонент,
завідувач кафедри інженерії поверхні
Національного технічного університету України
"Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського", д.т.н., проф. І.В. Смирнов

Підпис професора І.В. Смирнова засвідчую:
Вчений секретар
Національного технічного університету України
"Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського" А.А. Мельниченко