

Відгук офіційного опонента

на дисертацію Колесника Євгена Валерійовича

“Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп”, поданої до спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство

Актуальність обраної теми

У промисловості одним із способів ремонту зношених сталевих деталей машин є нанесення на їхню поверхню залізних покриттів шляхом електроосадження з водного розчину солі заліза. Одержувані таким способом покриття відрізняються підвищеною твердістю поверхні, яка може сягати твердості загартованої сталі. Таке поверхнєве зміцнення є особливо актуальним для низько- та середньовуглецевих сталей з відносно невисокою твердістю. Окрім відновлення розмірів металевих виробів сплави на основі заліза, мають також і інше застосування, наприклад сплави системи Fe-Zn які використовують у промисловості для корозійного захисту сталевих листів.

Слід відзначити, що одним з перспективних шляхів поліпшення комплексу властивостей електрокристалізованих залізних покриттів є легування металевими елементами (наприклад – хромом або нікелем), яке здійснюється шляхом додавання солей відповідних металів в електроліт залізнення. Проте питання структуроутворення електрокристалізованих покриттів на основі заліза і, зокрема – впливу легуючих елементів, залишаються малодослідженими, а літературні джерела в цій області переважно присвячені електрохімічним аспектам одержання покриттів. Тому, з точки зору пошуку можливих шляхів підвищення комплексу властивостей, дослідження щодо виявлення закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза є доцільними і актуальними, а обрана здобувачем тема дослідження, спрямована на вирішення важливої і актуальної наукової проблеми – проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза шляхом встановлення закономірностей впливу легуючих елементів, зокрема хрому, нікелю, марганцю, цинку, олова та міді на особливості структуроутворення, морфологію, фазовий склад, кристалографічну текстуру і основні властивості одержаних покриттів.

Структура та зміст дисертації

Дисертація Колесника Є.В. містить вступ, сім розділів основного тексту, висновки, список використаних джерел і додатки. Основний зміст роботи можна охарактеризувати наступним.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу літературних даних з особливостей одержання, структури та властивостей електрокристалізованого заліза та його сплавів. Зокрема, критично проаналізовано сучасний стан та розвиток структурних досліджень електрокристалізованого заліза та сплавів на його основі. Виконаний аналіз літературних джерел показав, що в роботах, присвячених електрокристалізованим сплавам на основі заліза, головна увага приділяється електрохімічним аспектам їх одержання, а питання їх структуроутворення розкриваються не достатньо, а дані щодо впливу легуючих елементів зовсім не систематизовані. За результатами літературного аналізу стану питання обрано напрямок, сформульовано мету і задачі дослідження для вирішення обраної наукової проблеми.

Другий розділ достатньо детально характеризує загальну методику та основні методи дослідження, обрані здобувачем, а також містить результати розробки декількох нових методів дослідження електрокристалізованих покриттів. В роботі електрокристалізовані сплави на основі заліза (1-150 мкм) одержували з сульфатного електроліту складу: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 400 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 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. Одержані покриття піддавались структурним дослідженням методами рентгенівського фазового та текстурного аналізів, растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, профілографії та профілометрії поверхні; випробуванням та розрахунковому визначенню властивостей з подальшим виявленням взаємозв'язків між структурою та властивостями покриттів. Окремо слід відзначити використання здобувачем кількісних методів визначення міцності адгезійного з'єднання досліджуваних металевих електрокристалізованих покриттів з додатковими полімерними покриттями.

Третій розділ присвячений порівняльним структурним дослідженням електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni, виявленню взаємозв'язку між параметрами структури та властивостей цих сплавів, а також – оптимізації складу електролітів для одержання сплавів Fe-Cr та Fe-Ni з підвищеним комплексом властивостей. Зокрема, здобувачем показано, що залежності мікротвердості та магнітного опору сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в електроліті мають однотипний та суттєво нелінійний характер (з максимумом близько 20 г/л), обумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки сплавів, що здобувач підтверджує даними рентгеноструктурного аналізу та високим рівнем кореляції характеру вказаних

залежностей із залежністю періоду решітки від концентрації хрому та нікелю в електроліті. Показано, що для залізо-нікелевих покриттів залежність вмісту легуючого елементу в електрокристалізованих сплавах від його концентрації в електроліті носить експоненційний характер, а для залізо-хромових – логарифмічний, що вказує на суттєву різницю в швидкостях осадження нікелю та хрому при різних значеннях концентрацій цих елементів в електроліті. Установлено, що для електрокристалізованих сплавів Fe-Cr характерною є дрібнокристалічна структура з аксіальною текстурою $\langle 211 \rangle$, тоді як в сплавах Fe-Ni відбувається формування принципово відмінної за морфологією квазікристалічної сферолітної структури з аксіальною текстурою $\langle 111 \rangle$. При спільному легуванні електрокристалізованого заліза хромом та нікелем переважає характерний вплив нікелю з утворенням сферолітної структури та аксіальної текстури $\langle 111 \rangle$, а наявність хрому дещо зменшує характерний вплив нікелю.

Четвертий розділ присвячений результатам дослідження структури, складу та властивостей економно легованих сплавів Fe-Cr-Ni, а також – впливу технологічних параметрів на структуроутворення таких сплавів. За допомогою декількох методів дослідження (растрової та просвічувальної електронної мікроскопії) здобувачем добре показана специфічність дрібнодисперсної структури у поздовжньому та поперечному перетинах досліджених покриттів Fe-Cr-Ni і відмічено її суттєву відмінність від традиційної структури металевих сплавів. За результатами комплексних досліджень показано ефективність використання економно легованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеними механічними та функціональними властивостями як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення сталевих виробів замість електрокристалізованого заліза. Так, порівняльні вимірювання мікротвердості, швидкості зношування, коефіцієнту корозії, залишкових макронапружень, шорсткості поверхні і розрахункове визначення границі текучості та в'язкості руйнування електрокристалізованого заліза та запропонованого сплаву Fe-Cr-Ni показали доцільність практичного використання цього сплаву, що забезпечує, зокрема, підвищення мікротвердості більш ніж на 40% та зменшення швидкості зношування на 20% у порівнянні із аналогічним залізним покриттям без легування.

П'ятий розділ присвячений результатам дослідження впливу ще декількох металевих елементів (марганцю, олова та міді) на формування структури та складу електрокристалізованого заліза, які доповнюють одержані в попередньому розділі дані щодо особливостей впливу легуючих елементів. Зокрема, викликає інтерес з'ясований методами рентгенівського аналізу факт, що наявність малих концентрацій міді в сульфатному електроліті залізнення перешкоджає формуванню характерної для електрокристалізованого заліза аксіальної текстури $\langle 211 \rangle$, що також супроводжується зміною форми і розмірів кристалів.

Шостий розділ присвячений результатам дослідження структури, складу та окремих показників властивостей електрокристалізованих сплавів Fe-Zn. З одержаних результатів слід виділити наступні. Установлено, що при спільному електроосажденні заліза та цинку з сульфатного електроліту, в покриттях формуються фази Fe_3Zn_{10} та $Fe_{75}Zn_{25}$, причому наявність фази $Fe_{75}Zn_{25}$ в електрокристалізованих покриттях системи Fe-Zn здобувачем установлена вперше завдяки використанню рентгенівських та обчислювальних методів, зокрема – завдяки прецизійному визначенню періоду кристалічної решітки твердого розчину і подальшим обчисленням його концентрації з урахуванням величини пружної деформації решітки заліза, зумовленої наявністю розчинених атомів цинку. Подальшими дослідженнями було показано, що саме наявність фази $Fe_{75}Zn_{25}$ зумовлює формування специфічної морфології поверхні електрокристалізованих сплавів Fe-Zn з 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.

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 з метою підвищення міцності адгезійного з'єднання.

Результати дослідно-промислової апробації та впровадження у виробничий процес розроблених в роботі матеріалів щодо електрокристалізованих покриттів сплавами Fe-Cr-Ni та оптимізації технологічних процесів для їх нанесення для відновлення розмірів та поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різних типорозмірів підтвердили ефективність їх практичного використання.

Показано та обґрунтовано доцільність застосування сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю поверхні в якості підшару перед нанесенням полімерних покриттів для підвищення міцності їх адгезійного з'єднання з металевою основою. Використання підшару сплаву Fe-Zn перед нанесенням покриттів з полі-м,п-феніленізофталаміду на сталеві вироби дозволило підвищити міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні з 230 (без підшару) до 670 кН/м. При цьому на досліджених зразках досягнуто рівень когезійного руйнування полімерного покриття, тобто вирішено задачу створення якісного адгезійного з'єднання полімеру з металом.

Характеризуючи **зміст роботи в цілому**, слід відзначити виявлені здобувачем основні спільні закономірності впливу легуючих елементів на структуроутворення електрокристалізованих сплавів на основі заліза: формування твердих розчинів при легуванні хромом, нікелем, марганцем, цинком; утворення інтерметалідів при легуванні цинком та оловом; суттєва зміна кристалографічної текстури при легуванні нікелем та міддю; принципові зміни морфології поверхні при легуванні нікелем, цинком, оловом, міддю; ідентичний характер зміни періоду кристалічної решітки при легуванні хромом

та нікелем. Основними виявленими здобувачем специфічними закономірностями впливу легуючих елементів є: формування яскраво виражених рельєфних утворень на поверхні сплавів при легуванні цинком; формування гострої аксіальної текстури $\langle 111 \rangle$ і утворення сферолітів при легуванні нікелем; гальмування характерних процесів текстуроутворення електрокристалізованого заліза при легуванні міддю. Виявлення спільних та специфічних закономірностей впливу легуючих елементів на структуроутворення покриттів зі сплавів різних компонентних груп дозволило здобувачеві ефективно вирішити обрану для дослідження актуальну науково-технічну проблему підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза.

Структура, зміст, обсяг і рівень оформлення роботи повністю відповідають вимогам щодо докторських дисертацій, а її висновки і рекомендації становлять інтерес для науки і техніки, а також свідчать про завершеність роботи як наукового дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів дослідження

За результатами виконання дисертаційного дослідження здобувачем отримані наступні результати, які характеризуються науковою новизною:

1. Вперше розроблено комплекс науково-технологічних засад підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриттів шляхом формування заданої структури, складу та кристалографічної текстури електрокристалізованих сплавів на основі заліза, легуваних металевими елементами.

2. Вперше встановлено однотипність характеру нелінійних залежностей показників мікротвердості та магнітного опору електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni від концентрації легуючих елементів в сульфатному електроліті, і показано, що цей факт зумовлений переважним впливом зміни періоду кристалічної решітки твердого розчину у цих сплавах.

3. Вперше показано суттєві розбіжності у впливі хрому та нікелю на кристалографічну текстуру електрокристалізованих сплавів на основі заліза. Так присутність нікелю в складі покриття, на відміну від хрому, призводить до різкої зміни переважного орієнтування кристалів з $\langle 211 \rangle$, характерного для залізних покриттів, на $\langle 111 \rangle$. При спільному легуванні електрокристалізованого сплаву хромом та нікелем також формується кристалографічна текстура $\langle 111 \rangle$, характерна для нікельвмісних сплавів.

4. Показано суттєві розбіжності залежностей середнього вмісту легуючих елементів в шарі покриття від їх концентрації в електроліті для електрокристалізованих сплавів систем Fe-Cr та Fe-Ni: для залізо-нікелевих покриттів така залежність носить експоненційний характер, а для залізо-хромових – логарифмічний.

5. Вперше встановлено, що легування електрокристалізованого заліза нікелем приводить до формування сферолітної структури покриттів з яскраво вираженою аксіальною текстурою $\langle 111 \rangle$.

6. Вперше встановлено, що при спільному електроосажденні заліза та цинку з сульфатного електроліту в покриттях одночасно формуються дві фази із суттєво різною концентрацією цинку – $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ та $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$, причому наявність твердого розчину $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ в покриттях Fe-Zn показана вперше.

7. Вперше показано, що саме наявність фази $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ з об'ємноцентрованою кубічною решіткою є причиною формування специфічної морфології електрокристалізованих сплавів системи Fe-Zn з аномально високою шорсткістю, причому частка фази $\text{Fe}_{75}\text{Zn}_{25}$ по перетину шару покриття зростає від підніжжя до вершини утворень за рахунок поступового зменшення частки інших фаз.

8. Розроблено новий метод автоматизованого визначення розміру структурних складових в електрокристалізованих матеріалах, який включає послідовні операції цифрової обробки растрових електронно-мікроскопічних зображень, а саме: підвищення контрастності границь за допомогою полосно-пропускного фільтру, заснованого на перетворенні Фур'є; 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.

Обґрунтованість та достовірність результатів та висновків

Результати та висновки дисертаційної роботи є достатньо обґрунтовані даними експериментальних та теоретичних досліджень. Достовірність отриманих результатів досягається завдяки коректному використанню теоретичних положень матеріалознавства, комплексному використанню декількох методів структурних досліджень та випробувань властивостей, застосуванню сучасного дослідницького обладнання, ретельним та всебічним аналізом результатів експериментів. Про достовірність результатів роботи також свідчить апробація роботи на багатьох наукових конференціях різного рівня та позитивна оцінка на наукових семінарах Інституту хімічних технологій та аналітики Віденського технологічного університету, кафедри технології металів та матеріалознавства Національного автомобільно-дорожнього університету, кафедри інженерії поверхні Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”.

Практична цінність та використання результатів роботи

Головне практичне значення одержаних в дисертаційній роботі результатів, зокрема, полягає в наступному:

– у практичному застосуванні у промисловості запропонованого електрокристалізованого сплаву Fe-Cr-Ni з підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю як покриття для відновлення розмірів і поверхневого зміцнення зношених сталевих валів різного призначення та типорозмірів на базі ПАТ “Дрогобицький завод автомобільних кранів”;

– у практичному застосуванні сплавів системи Fe-Zn з підвищеною нерегулярною шорсткістю та специфічною морфологією поверхні в якості підшару перед нанесенням полі-м,п-феніленізофталаміду для підвищення міцності його адгезійного з’єднання із сталевими виробами (промислово-дослідними зразками);

– у підвищенні мікротвердості електрокристалізованих сплавів Fe-Cr та Fe-Ni до 25% шляхом вибору оптимальної концентрації легуючих елементів в електролітах для одержання.

Зауваження з дисертації

1. В роботі не наведена рекомендована або мінімально допустима товщина полімерного покриття полі-м,п-феніленізофталамідом для випадку використання запропонованого підшару електрокристалізованого сплаву Fe-Zn для підвищення адгезійної міцності з’єднання.

2. Також слід було провести дослідження для визначення оптимальної товщини підшару Fe-Zn, який запропоновано використовувати перед нанесенням полімерних покриттів на сталеву підкладку.

3. Становило би інтерес дослідити вплив параметрів нанесення полімерного покриття на адгезійну міцність, оскільки, наприклад, концентрація розчину полімеру в диметілформаміді впливатиме на площу контакту покриття з металевою підкладкою.

4. Для перевірки адгезійних властивостей електрокристалізованого сплаву Fe-Zn стосовно полімерних покриттів використання лише одного матеріалу (полі-м,п-феніленізофталаміду) мабуть є недостатнім.

5. Становило би інтерес дослідити підшар сплаву Fe-Zn не лише на сталевих, а також і на латунних деталях, через дуже низьку міцність з’єднання латуні з полімерним покриттям, що видно за даними рис. 7.6.

Загальний висновок

Дисертація Колесника Є.В. “Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп” є ґрунтовним та завершеним науковим дослідженням, в якому здобувачем вирішено важливу науково-прикладну проблеми підвищення рівня основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрокристалізованих покриттів на основі заліза шляхом встановлення закономірностей впливу легуючих елементів, зокрема хрому,

нікелю, марганцю, цинку, олова та міді на особливості структуроутворення, морфологію, фазовий склад, кристалографічну текстуру і основні властивості одержаних покриттів.

Дисертація Колесника Є.В. відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

За темою дисертації опубліковано 46 наукових праць, із них 26 статей у вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях, серед яких 6 статей – у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, і 2 статті – в інших закордонних виданнях.

У публікаціях здобувача і авторефераті повністю відображені основні положення та результати дисертації.

Таким чином, дисертація Колесника Євгена Валерійовича “Науково-технологічні засади інженерії поверхні при формуванні електрокристалізованих покриттів на основі сплавів заліза різних компонентних груп” відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”, що висуваються до докторських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент, д.т.н, професор,
завідувач кафедри транспортних технологій
Херсонської державної морської академії

Букетов А.В.

Підпис проф. Букетова А.В. засвідчую:

В.о. ректора

Херсонської державної морської академії



Куликова Л.Б.