

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ганича Руслана Пилиповича

«СТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ ІМПУЛЬСНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ»

яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертаційної роботи

Необхідність у розробці матеріалів і покриттів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями привела до створення різноманітних методів отримання та нанесення металевих покриттів. Одним з найбільш технологічно простих методів отримання покриттів є метод електроосадження. Практика показала, що найбільш ефективним способом отримання електролітичних покриттів у порівнянні з електроосадженням при постійному струмі є використання імпульсного струму. Управління параметрами імпульсного струму такими як частота, шпаруватість і форма імпульсів у процесі електрокристалізації дозволяє керовано впливати на структуру утворюваних покриттів, дає можливість значно розширити спектр поліпшених фізико-хімічних властивостей сплавів у порівнянні зі сплавами, отриманими на постійному струмі.

Процес нестационарної електрокристалізації сприяє утворенню аморфних структур, які також виникають в результаті надшвидкого гартування сплавів з рідкого стану. Сплави з аморфною структурою є новим перспективним класом промислових матеріалів, призначених для використання в пристроях сучасної техніки. На даний час інтерес до сплавів з аморфною структурою на основі металів підгрупи заліза з металоїдами постійно зростає у зв'язку з поширеним використанням даної групи металів у промисловості. Залежно від вмісту металоїдів в цих сплавах утворюється аморфна, аморфно-кристалічна або кристалічна структура, що у свою чергу суттєво впливає на фізико-хімічні властивості сплавів, покращуючи їх порівняно з властивостями сплавів, отриманих за допомогою постійного струму.

Таким чином, дослідження впливу імпульсного струму на кінетику утворення і зростання металевих фаз на поверхні катода, структури і властивостей сплавів на основі заліза є на сьогодні актуальним завданням.

Цей висновок також підтверджує зв'язок даної дисертації з тематичними планами наукових досліджень Дніпровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна в рамках держбюджетних тем: «Підвищення корозійної стійкості деталей рухомого складу шляхом нанесення аморфних покриттів» (№ держреєстрації 0108U001845), «Підвищення функціональних властивостей деталей рухомого складу методом нанесення металевих покриттів» (№ держреєстрації 0110U000332).

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна наукових положень, висновків, рекомендацій

Достовірність експериментальних результатів, обґрунтованість наукових висновків і рекомендацій, які випливають із дисертаційної роботи Р.П. Ганича, не викликають ніяких сумнівів. Дослідження виконані з залученням сучасного експериментального обладнання та комп'ютерної техніки. Заслужує на увагу комплексний підхід автора до вирішення поставлених питань. Отримані результати корелюють із даними інших дослідників. Вони апробовані на авторитетних міжнародних і національних наукових конференціях і форумах, опубліковані у патентах, в провідних вітчизняних фахових виданнях, у тому числі у виданнях, які входять до міжнародних баз.

Дисертаційна робота Р.П. Ганича складається з вступу, п'яти розділів, основних висновків, переліку використаних літературних джерел і додатка. Вона викладена на 176 сторінках тексту, має логічну структуру і містить розв'язок усіх поставлених задач.

У вступі обґрунтована актуальність роботи, показаний зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульована мета і задачі досліджень, вказана наукова новизна та практичне значення дисертаційної роботи, приведені дані про апробацію результатів та публікації за темою досліджень.

В першому розділі наведено літературний огляд з теми дисертації. Розглянуто основні дані щодо застосування нестационарних режимів електролізу для отримання металевих покриттів і сплавів на катоді. Основну увагу приділено впливу параметрів змінного струму на структуру, фазовий склад і морфологію поверхні в утворюваних покриттях. Наведені методи отримання метастабільних і аморфних структур в металах і сплавах: лазерне випромінювання (в імпульсних режимах) і швидкісне охолодження з розплаву. Показано переваги та недоліки кожного з методів. Вказані умови і критерії утворення аморфного стану в електролітичних осаджених металах і сплавах. Детально розглянуто формування аморфних сплавів з розчинів електролітів. Критично проаналізовані залежності структури і фізико-хімічних властивостей електролітичних покриттів металів підгрупи заліза від умов їх отримання.

Другий розділ присвячено опису використаних матеріалів, методів їх виготовлення, наведені склади електролітів, з яких відбувалось електроосадження сплавів Fe, Fe-Ni, Fe-P, Fe-Ni-P, надано використані режими імпульсного струму. Детально охарактеризовано задіяні методики експериментального дослідження фазового складу і структури металевих покриттів. Наведено відомості про типи приборів дослідження елементного складу, диференційного термічного аналізу, випробувань на зносостійкість, корозійних досліджень.

У третьому розділі представлені результати дослідження впливу величини катодного перенапруження, яке виникає в момент дії імпульсного струму, на структуру, морфологію і фазовий склад залізних і залізо-нікелевих покриттів. Наведено розрахункові дані кінетики утворення і зростання кристалічних зародків у процесі змінної електрокристалізації.

Встановлено, що в імпульсних режимах електроосадження на катоді створюються пересичення на порядок більші, ніж на постійному струмі. Такі пересичення призводять до того, що розміри утворюваних критичних зародків на поверхні катода співрозмірні з зародками (2,5–8 нм), які виникають в металевих плівках, отриманих у процесі надшвидкісного гартування з рідкого стану зі швидкістю охолодження розплаву $\sim 10^5\text{--}10^6$ К/с. Показано, що хімічний склад

осаджених сплавів Fe-Ni залежить від ступеня перенапруги на катоді, яка задається частотою і шпаруватістю струму. Зі збільшенням перенапруги склад сплавів збагачувався залізом, максимальна концентрація якого в сплаві досягала 70,3 ат. %. Найменший вміст заліза фіксувався на постійному струмі – 41,3 ат. %, що пояснюється незначним перенапруженням на катоді. Визначено, що структура залізо-нікелевих сплавів в залежності від співвідношення між концентраціями заліза і нікелю може бути одно- або двофазна з ОЦК та ГЦК решітками. Відмінність у фазовому складі між електролітичними і металургійними сплавами Fe-Ni полягає в тому, що електролітичні сплави на основі заліза (>70 ат.%) формуються однофазними, область існування фази з ОЦК решіткою збільшується у порівнянні з металургійними сплавами. Двофазний склад сплавів спостерігається при концентрації нікелю в інтервалі 30–48 ат. %, при більшому його вмісті у сплавах формується тільки ГЦК решітка.

Визначено фазовий і структурний склад поверхонь катоду. Аналіз дифрактограм свідчить про формування в покриттях великої кількості точкових і лінійних (густина дислокацій $\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$) дефектів, про подрібнення розмірів блоків мозаїки до 60–90 нм в залізних та 40–50 нм в залізо-нікелевих покриттях.

Металографічні та електронно-мікроскопічні дослідження виявили зміну характеру зростання катодних осадів. Для малих пересичень був характерний стовпчастий ріст зародків, який зі збільшенням пересичення змінювався на шаровий. Збільшення перенапруги на катоді призводить до зменшення розмірів кристалітів. Структура покриттів, отриманих на частотах 1000 Гц, характеризується формуванням субзеренних границь полігонального типу, основна кількість структурних недосконалостей зосереджена в міжблочних і міжзеренних межах. Встановлено, що зі збільшенням перенапруження переважним механізмом формування плівок є некогерентне зародкоутворення, що призводить до формування в покриттях двійників, концентрація яких з подальшим зростанням пересичення зростає і призводить до їх трансформації в дефекти упаковки деформаційного типу з дезорієнтуванням фрагментів до 5° . Показано, що при малих пересиченнях, за рахунок виділення водню на катоді та проникнення його в

кристалічну решітку, відбувалося збільшення її періоду, при цьому в сплавах виникали внутрішні напруги стиснення. Спотворення, які викликані проникненням атомів водню в кристалічну решітку, компенсуються утворюваними вакансіями і дією напруги розтягнення. Знак напруги змінювався і викривлення періоду решітки досягало $-(1,1 \div 1,4) \cdot 10^{-3}$.

Визначено температури відпалу плівок Fe і Fe-Ni коли спостерігається розпад їх пересичених твердих розчинів, часткове зняття внутрішніх напружень, початок переходу сплавів у стан, близький до рівноважного. В залізо-нікелевих сплавах, які мають ОЦК решітку, відпал при 693 К призводить до часткового розпаду α -фази на основі заліза з утворенням фази на основі нікелю з ГЦК решіткою.

В електролітичних покриттях виявлено зміну осі текстури з ростом перенапруги на катоді. У залізних плівках вісь текстури змінюється в послідовності $\langle 112 \rangle \rightarrow \langle 112 \rangle + \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. При цьому частка досконалості текстури зростала від 18 % до 56 %, а кут розсіювання досягав мінімального значення $3^\circ - 4,5^\circ$. У бінарних сплавах Fe-Ni, що формувалися при великих пересиченнях та мали ОЦК структуру, реалізовувалася аксіальна текстура з віссю $\langle 111 \rangle$ зі ступенем розсіювання $6^\circ - 7^\circ$. Для чистого нікелю характерно формування подвійної текстури $\langle 110 \rangle + \langle 100 \rangle$, у той час як в сплавах формується текстура $\langle 110 \rangle$, частка досконалості якої не перевищувала 21 %, і кут розсіювання становив 9° . У сплавах, що містять суміш фаз з ОЦК та ГЦК структурою, текстура не спостерігалася. Показано, що текстура сплавів на основі нікелю більш чутлива до ступеня легування, ніж текстура заліза.

Була запропонована модель на основі класичної теорії зародкоутворення Зельдовича, яка дозволяє отримати взаємозв'язок між розмірами кристалітів в покритті і величиною перенапруги на катоді. Показано, що теоретичні результати узгоджуються з експериментальними значеннями при великих перенапругах (пересиченнях) на катоді. Зі зменшенням перенапруги (< 30 мВ) спостерігається розбіжність експериментальних даних з теоретичними, що пов'язано зі зміною механізму зростання зародків кристалів – з тангенціального на нормальний.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу катодного перенапруження на структуру, фазовий склад і морфологію Fe-P та Fe-Ni-P електролітичних плівок. Визначені чинники зміни вмісту фосфору в плівках осаджених на постійному та імпульсному струмі. Встановлено зв'язок структури цих плівок з вмістом фосфору. На підставі проведених досліджень диференційного термічного аналізу аморфних сплавів були обрані температури та досліджено структуру плівок після відпалів.

Показано, що з аморфної матриці у першу чергу відбувається виділення металевих фаз основних металів із змінними періодами решіток, подальше збільшення температури відпалів призводило до формування на їх основі фосфідів. Повний розпад аморфного стану в сплавах спостерігався при температурах понад 800 К.

Визначено енергію активації фазового переходу з аморфного стану в кристалічний, яка склала 135–163 кДж/моль. Зроблені припущення щодо механізму вбудовування атомів фосфору на місце вакансій і утворення твердих розчинів заміщення для пояснення зменшення періодів решіток в плівках Fe-P та Fe-Ni-P порівняно з подібними сплавами, що не мають фосфору.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження фізико-хімічних властивостей Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P плівок, отриманих імпульсним струмом.

Встановлено, що у досліджуваних сплавах Fe-P та Fe-Ni-P при концентрації фосфору 6–8 ат. % коерцитивна сила (H_c) набуває значення 3,3 кА/м та 8,5 кА/м, відповідно. Збільшення вмісту металоїду понад 12–14 ат. % призводило до початку формування аморфної структури в сплавах, зникнення кристалографічної анізотропії і зменшення коерцитивної сили у 3–4 рази. У сплавах, які мають аморфну структуру, її значення не перевищували 80 А/м.

Намагніченість насичення при переході сплавів до аморфного стану зменшувалась для Fe-P сплавів від 0,23 Тл до 0,13 Тл, для Fe-Ni-P відповідно від 0,7 Тл до 0,2 Тл, що пов'язано зі зникненням в них доменної структури.

Відпал сплавів з кристалічною будовою призводить до зниження концентрації лінійних дефектів з 10^{11} см⁻² до 10^9 см⁻² та росту субзерен з початком про-

цесу рекристалізації. Це відобразилося на коерцитивній силі Fe-P та Fe-Ni-P плівок, яка зменшилась до 1,5 кА/м та 3,8 кА/м, відповідно.

Для сплавів, які мали аморфну структуру, навпаки, на початку відпалу за рахунок виділення з аморфної матриці фаз металів та фосфідів спостерігалось збільшення коерцитивної сили до 2,8 кА/м та 9,8 кА/м відповідно.

Зазначено, що найбільше значення мікротвердості у невідпалених плівках з фосфором спостерігається в сплавах, які мають кристалічну будову, і досягає 4,9–5,1 ГПа. Відпал призводить до її збільшення у межах 7,9–8,2 ГПа за рахунок утворення фосфідів. Максимальна мікротвердість (9,7–9,9 ГПа) спостерігається після відпалу сплавів, в яких концентрація фосфору перевищує 16 ат. % за рахунок утворення більшої концентрації фосфідів.

Зносостійкість електролітичних покриттів у залізних та залізо-нікелевих покриттів має залежність від структури той самий характер, що й мікротвердість. Найбільшого значення зносостійкість досягає для частот імпульсного струму 100 Гц при густині $Q=32$ та становить 8–10 мг на протязі 20 хвилин.

Сплави, які містять фосфор, в якості зносостійких можуть використовуватися тільки після попередньої термообробки, в процесі якої збільшується їх адгезія до підкладки, на яку вони були осаджені, в результаті чого відбувається їх дегазація і зменшення частинки вільного об'єму. Термооброблені сплави при 450 К мали зносостійкість 8–10 мг. Відпал при температурі 650–780 К за рахунок утворення фосфідів призвів до зменшення значення зносу до 2,5–3,5 мг.

Було з'ясовано, що зі зменшенням ОКР коефіцієнт їх дзеркального відображення збільшувався до 71–85 % у порівнянні з алюмінієвим дзеркалом, використаним в якості еталону. Для сплавів, що містять фосфор, і мають аморфну будову ($P>17$ ат.%), значення дзеркального відображення наближалось до 100 %, отже, такі покриття можуть бути використані як декоративно-захисні.

Корозійні випробування фосфоровмісних сплавів показали їх високу стійкість при використанні в агресивних середовищах за умови наявності аморфної будови, що пов'язано з формуванням на їх поверхні корозійностійких оксидних

та фосфідних плівок, і зсувом рівноважного потенціалу аморфних сплавів в електропозитивну область на 0,12–0,23 В.

Після оригінальних розділів наведено 7 загальних висновків, які відображають усі значущі результати роботи.

Практичне значення отриманих результатів

Окрім відзначених вище наукових результатів, наведених у дисертаційній роботі Р.П. Ганича, необхідно вказати ще ряд її достоїнств, що мають практичне значення. За результатами дослідження структури і фізичних властивостей сплавів на основі заліза, отриманих за допомогою електрокристалізації, встановлено їх прямий зв'язок із параметрами струму. Використання імпульсного струму дозволяє, в залежності від режимів електроосадження, отримувати сплави з рівноважною або метастабільною (аморфною) структурою, чинити вплив на їх хімічний та фазовий склад.

Запатентовано способи отримання сплавів залізо-фосфор, нікель-фосфор з аморфною структурою за допомогою імпульсного струму. Результати роботи можуть бути використані при застосуванні сплавів в якості магнітних екранів, магнітопроводів, а також покриттів, що мають високу зносостійкість.

Таким чином, комплекс виконаних автором досліджень не обмежується лабораторними випробуваннями, а є корисний матеріал для застосування на практиці. Завдяки цьому дисертаційна робота Р.П. Ганича є завершеною науковою працею.

Повнота викладення основних результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати роботи повністю викладено в 29 наукових працях, з яких 14 опубліковано в наукових фахових виданнях (6 статей – у журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus і Web of Science, та 8 статей – у виданнях України, що входять до Переліку МОН України); 12 публікацій – у матеріалах доповідей на міжнародних конференціях; отримано 3 патенти України. Вони обговорювалися на 24 наукових конференціях.

ях. Об'єм представленої дисертації, одержані нові результати, рівень наукових публікацій свідчать про завершеність роботи в цілому і її важливість для науки й вітчизняної промисловості.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації і автореферату

Поряд з відзначеними вище достоїнствами роботи, дисертаційна робота Ганича Р.П. має деякі недоліки, обговорення яких передбачено процедурою захисту і буде корисним для автора. До важливих зауважень опонента відносяться наступні:

1) На с.19 дисертації проголошується, що метою роботи є встановлення фізичних закономірностей та механізмів формування структури і фазового складу сплавів на основі заліза під дією імпульсного струму і керування їх властивостями. На моє розуміння закономірність – це отримана обробкою експериментальних результатів деяка емпірична залежність, що дозволяє оцінювати умови виготовлення матеріалів з певними структурами та властивостями, або відповідна математична модель, яка встановлює взаємозалежність між змінними параметрами та шуканими характеристиками. Нажаль, перелічені ознаки встановлених закономірностей в роботі відсутні.

2) Літературний огляд сконцентрований в основному на аналізі публікацій 1920 - 2000 років. Створюється враження, що останні 20 років ця проблема мало кого цікавила. Розділи літературного огляду далеко не в рівному ступені використовуються при послідовному розгляді та аналізі експериментальних результатів.

3) У роботі немає переліку умовних позначень, що ускладнює сприйняття деяких скорочень (ОКР, ОБРА, ОУРА та ін.), немає висновків після кожного розділу.

4) Не зрозуміло, встановлена автором послідовність виникнення текстур в покриттях чи підтверджує або спростовує теорію молекулярно-кінетичного зростання, запропоновану І. Странським і Р. Каїшевим, а згодом розвинену Н.А. Пангаровим. Автором не зазначено, який на його думку тип текстур (зростання, рекристалізації або який інший) спостерігається при осадженні плівок.

5) Не є коректним використання в тексті і в рисунках 3.10; 3.11; 4.2; 4.3 різних розмірностей температури, зокрема °C та K; різних розмірностей довжини, зокрема, нм та Å с.44, с.71; несистемних одиниць – Е, Гаус - с.44, 45.

6) Приведені електронні мікрофотографії плівок у деяких випадках мають погану якість, крім того на самих рисунках не зазначені виявлені фази та особливості структури.

7) Описуючи результати оцінювання енергії активації міграції точкових дефектів у залізних та залізо-нікелевих сплавах, з рис.3.23-3.24 впливає, що досліджувалась зміна питомого електроопору протягом 20 хвилин при 523 К. Потім температура цього ж вже відпаленого зразка збільшувалась до 693 К, а зміну питомого електроопору спостерігали ще 40 хвилин. Більш коректним було би дослідження зміни питомого електроопору при ізотермічному відпалі вихідних зразків при означених температурах. Крім цього на рис. 3.23-3.24 час чомусь вимірювався у мин. а не у хв.

8) Висвітлюючи результати роботи, автор іноді використовує невдалі терміни і вислови, такі як “спостерігалось розширення існуючої α -фази” (с.27); “...викривлення кристалічної ґратки (спотворення кристалічної решітки)” (с.50, 78), “енергія активації процесу ізотермічного відпалу”(с.82), “твердий розчин занурення (проникнення)”(с.131) та інші. Позначаючи системи сплавів або фази, автор іноді порушує прийнятий порядок запису компонентів у напрямку зменшення їх концентрації (с.43 - $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{C}_{18}$; $\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{17}\text{C}_8$)

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам

Зроблені зауваження не впливають на основні висновки та результати дисертації та не зменшують наукове значення, актуальність і високий науковий рівень дисертації. В цілому дисертацію можна характеризувати як цілісне, закінчене та самостійне наукове дослідження із чіткою структурою та логічним викладенням матеріалу.

Автореферат дисертації повно і адекватно відбиває її структуру, зміст і висновки.

На підставі вищесказаного можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Ганича Руслана Пилиповича за актуальністю, науковим змістом, обґрунтованістю, практичним значенням та новизною отриманих результатів відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, затвердженими постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р., а її автор, Ганич Руслан Пилипович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Офіційний опонент –
завідувач кафедри експериментальної
фізики Дніпровського національного
університету імені Олеся Гончара,
доктор фізико-математичних, доцент



С.І. Рябцев

Підпис С.І. Рябцева підтверджую –
Вчений секретар Дніпровського національного
університету імені Олеся Гончара,
кандидат фізико-математичних наук



Т.В. Ходанен