

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Федоренкової Любові Іванівни

«Механізми насичення металів та сплавів у нерівноважних умовах електролітної плазми з підвищеними швидкостями нагріву та охолодження»,
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Як відомо, одним з найцікавіших способів надання поверхневим шарам металевих виробів спеціальних властивостей (підвищеної твердості, зносо-, тепло- та корозійної стійкості, тощо) є хіміко-термічна обробка (ХТО), яка поєднує теплову дію з дифузійним насиченням поверхні різними хімічними елементами (вуглецем, азотом, воднем, бором та ін.). Для реалізації цієї технології використовують газові, рідкі, тверді або розплавлені насичуючі середовища та різноманітні способи нагрівання, серед яких особливе місце займає різновид хіміко-термічної обробки у водних розчинах електролітів. До переваги останнього методу відносяться висока швидкість проникнення насичуючих елементів у поверхневі шари матеріалів катоду, відносно мала енергоємність і можливість керування процесами формування структури і властивостей зони ХТО. Проте, незважаючи на багаторічне використання електролітного способу ХТО, деякі фізичні аспекти даної технології до теперішнього часу не отримали однозначної теоретичної інтерпретації і потребують додаткових поглиблених досліджень. Зокрема, серед спеціалістів не існує єдиної точки зору відносно механізму нагріву металевих електродів, природи електролітного розряду, а також феномена великої швидкості дифузійних процесів. Звідси витікає, що тема, мета та задачі дисертаційної роботи Федоренкової Л.І., які спрямовані на вивчення фізичних закономірностей процесу хіміко-термічної обробки в умовах електролітного нагріву, є актуальними як для подальшого розвитку теорії електролітної ХТО, так і для удосконалення технологічних режимів її реалізації.

Дисертація складається з анотації на українській та англійській мовах, списку публікацій здобувача, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 210 сторінок, у тому числі 133 сторінки основного тексту, 83 рисунка, 45 таблиць і список використаних джерел із 179 найменувань на 14 сторінках та додатки, що займають 46 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також наведено дані щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та публікацій за темою досліджень

В першому розділі наведено огляд літературних даних, які характеризують сучасний стан досліджень у галузі електролітної хіміко-термічної обробки. Розглянуті фактори, що впливають на процес нагріву катода, особливості протікання струму через газову оболонку, природа електричної ерозії, електричні характеристики приелектродної зони та існуючі уявлення відносно фізичної сутності електролітного розряду. Проаналізовані причини інтенсифікації процесу насичення катода легуючими елементами при електролітному нагріві, серед яких

виділені високі значення коефіцієнта дифузії, обумовлені виникненням дефектів кристалічної решітки, швидке досягнення стаціонарного стану за рахунок високої швидкості нагріву, високу поверхневу концентрацію насичуючого елемента та вплив водню на кінетику дифузії. Окрему увагу приділено технологічним аспектам електролітної ХТО, способам підвищення експлуатаційних характеристик деталей з алюмінієвих сплавів за рахунок утворення боридів Al, а також умовам отримання, структурі та властивостям оксидних шарів на залізі. Зроблено висновок про доцільність подальших досліджень закономірностей формування дифузійних шарів у нерівноважних умовах електролітного нагріву та пошуку нових способів отримання покриттів з унікальними властивостями.

У другому розділі наведено методики отримання дифузійних шарів на поверхні металевих матеріалів, досліджень їх структури та властивостей, а також описані моделі, що використовувалися для аналізу механізмів дифузії в умовах електролітної ХТО. Процес електролізу здійснювали у водному розчині, що містить карбід бору B_4C , гліцерин, поташ або соду. Катоди виготовляли з технічно чистого алюмінію, бінарних сплавів Al з Cr, Be, W і Mg, промислових алюмінієвих сплавів АДО, АД31, АЛ1, АЛ7, а також армко-заліза, сталей 20, 40, титану та міді. Анодом служила пластина з нержавіючої сталі. Напругу між електродами змінювали від 20 до 120 В, силу струму – від 1 до 24 А, тривалість процесу – від 4 до 25 хвилин. Температуру прикатодної зони вимірювали ХА-термопарою.

Фазовий склад дифузійного та прикатодного шарів визначали за картинами рентгенівської дифракції, які отримували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у фільтрованому $Su_{K\alpha}$ -випромінюванні. Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі «НЕОРНОТ-21». Хімічний склад дифузійної зони зразків визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням електронного мікроскопа «JCV-6490LV». Дюрометричний аналіз структурних складових дифузійного та прикатодного шарів виконували за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Показники зносо- та корозійної стійкості визначали за втратами маси, які вимірювали з точністю $\pm 0,1$ мг.

Зносостійкість оцінювали на пристрої для випробувань валкових і штампових матеріалів з притискним зусиллям 200 кгс і швидкістю обертання 140 – 150 об/хв. Порівняльні дослідження корозійної стійкості зразків у вихідному стані та після електролітної ХТО здійснювали при кімнатній температурі у 1Н розчинах HCl та NaOH. Час витримки у агресивних середовищах варіювали від 24 до 72 годин.

Особливості термічної взаємодії плазми розряду з поверхнею катоду вивчали в рамках математичної моделі термоерозії електродів. Кінетику формування прикатодного шару аналізували за допомогою колоїдної моделі, припускаючи, що частинки карбіду бору B_4C утворюють суспензію у водному розчині електроліту. Аналіз дифузійних процесів, що здійснюються під дією електричного і температурного полів, виконували з використанням феноменологічного підходу Онзагера. Експериментальні значення коефіцієнта дифузії бору в алюміній визначали за методикою, яка є загальноприйнятою для практичних розрахунків процесів ХТО.

У найбільшому за обсягом (35 сторінок) третьому розділі наведені результати експериментальних і теоретичних досліджень фізичних процесів у прикатодній зоні (ПЗ). Показано, що, в залежності від режимів електролізу, будову прикатодного

простору можна описати двома схемами: з утворенням пористого шару (ПШ) і без нього. Формування ПШ забезпечує режим нагріву без різких коливань температури, стабільність процесу насичення та отримання дифузійних шарів з підвищеними механічними характеристиками. За результатами рентгенофазового аналізу пористого шару зроблено висновок, що навколо катоду утворюється переважно водневе середовище, яке дає можливість безокислювального насичення металів легуючими елементами.

Виконано розрахунки низки фізичних характеристик електролітної плазми в прикатодній зоні, таких як ступінь ідеальності плазми, її електропровідність для однозарядних і багатозарядних іонів, залежності енергії, що передається іонам електронами, від температури, концентрації плазми і атомної маси іонів та ін. Показано, що найбільшу енергію мають іони водню. За розподілом іонів H^+ та B^+ встановлено, що воднева плазма може існувати у прикатодній області розмірами $10^{-8} - 10^{-6}$ м.

З використанням моделі розповсюдження тепла для нестационарних і квазістационарних джерел виконані розрахунки розподілу температури навколо каналу розряду та отримані оцінки глибини термічної дії розряду. Встановлено, що при тривалості розряду протягом $2 \cdot 10^{-4}$ с товщина прогрітого шару в алюмінієвому катоді складає ~ 130 мкм.

Узагальнюючи результати досліджень, наведені у третьому розділі дисертації, можна відзначити, що запропоновані алгоритми розрахункового аналізу теплових процесів у зоні дії електролітної плазми будуть корисними як інструменти прогнозування глибини та швидкості утворення дифузійних шарів в умовах електролітної хіміко-термічної обробки.

У четвертому розділі виконані експериментальні та модельні дослідження кінетики дифузійних процесів, що протікають в специфічних умовах електролітно-плазмової обробки під одночасною дією температурного та електричного полів. Обробкою результатів мікрорентгеноспектрального аналізу отримані графіки розподілу бору, кисню та натрію за глибиною дифузійного шару на поверхні алюмінію в залежності від режимів електролізу. Встановлено, що основними технологічними чинниками, які впливають на глибину проникнення та концентрацію насичуючих елементів, є густина струму та тривалість обробки. Визначені експериментальні значення коефіцієнтів дифузії бору в алюміній ($\sim 10^{-7}$ см²/с), натрію в алюміній та кисню в армко-залізо ($\sim 10^{-8}$ см²/с). За характером розподілу кисню в поверхневому шарі армко-заліза зроблено висновок, що дифузія переважно здійснюється по границях зерен.

Запропоновано модель дифузійних процесів у нерівноважних умовах ЕП-обробки, згідно з якою кінетика дифузії задовільно описується рівнянням Планка-Фоккера. Виконані розрахунки параметрів, що задають температурну залежність коефіцієнта дифузії бору і натрію в алюміній, мідь та залізо, з використанням яких побудовані графіки розподілу концентрації бору з глибиною дифузійних шарів на зразках Al-сплавів в залежності від температури. На думку автора, висока швидкість дифузійних процесів під дією електролітної плазми підвищує максимальні значення концентрації насичуючих елементів, що, в свою чергу, розширює перелік структурно-фазових станів, які фіксуються в зоні електролітної ХТО.

П'ятий розділ містить результати досліджень мікроструктури, хімічного та фазового складів дифузійних шарів, отриманих під дією електролітної плазми, в залежності від режиму електролізу, складу матеріалу катода та його попередньої обробки. Зокрема, показано, що попереднє пресування алюмінієвого сплаву АД31 призводить до ускладнення фазового складу дифузійних шарів, у яких, окрім бориду $\alpha\text{-AlB}_{12}$, утворюються також потрібні сполуки $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{21}$, NaAlH_4 , $\beta\text{-AlB}_3\text{H}_{12}$. Встановлено, що елементи фазового складу мають нанокристалічну будову.

Досліджено вплив термічної обробки на фазовий склад зони електролітної ХТО. Показано, що в процесі відпалу деякі фази дифузійних шарів (передусім, гідриди Al) зазнають перетворень у більш стабільні фази. Визначено фазовий склад і мікроструктуру оксидних шарів, що утворюються в сплавах на основі заліза в умовах електролітно-плазмової обробки. Отримані експериментальні докази впливу бору на процеси формування структури оксидних шарів. Встановлено, що оксидування в присутності бору супроводжується отриманням дифузійних шарів з підвищеними мікромеханічними характеристиками та специфічною структурою голчастої морфології.

У шостому розділі наведені результати досліджень властивостей Al-сплавів, які зазнали електролітно-плазмової обробки. Показано, що мікротвердість дифузійних шарів зростає зі збільшенням густини струму і часу обробки у середньому в 3 – 7 разів. Встановлено також підвищення мікротвердості у 1,5 – 2 рази по всьому об'єму зразків.

За результатами випробувань на зносо- та корозійну стійкість технічно чистого алюмінію та його сплавів, оброблених в ЕП, встановлено суттєве збільшення зносостійкості (до 5 разів) та корозійної стійкості в кислому (у 1,5 – 2 рази) і лужному (у 1,1 – 4 рази) середовищах. Сповільнення корозійних процесів пояснено утворенням на поверхні зразків стабільних форм оксидів, що відповідає переходу з області розчинення в пасивну область.

Наприкінці оригінальних розділів наведено 6 загальних висновків, у яких знайшли відбиття усі найбільш значущі результати роботи.

В цілому дисертаційна робота виконана на достатньо високому професійному рівні. Вона містить велику кількість оригінальних результатів, у тому числі й таких, що відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності. Зокрема, вперше встановлено фізичний механізм процесу хіміко-термічної обробки металевих матеріалів в нерівноважних умовах електролітної плазми з урахуванням структури прикатодного шару. Узагальненням результатів модельних розрахунків і експериментальних досліджень доведено, що кінетика дифузії під сумісною дією теплового та електричного полів задовільно описується рівнянням Планка-Фоккера.

Технологічні режими електролітно-плазмового насичення алюмінію бором, що забезпечують отримання дифузійних шарів з нанорозмірними включеннями боридів алюмінію, можуть знайти виростання з метою поверхневого зміцнення алюмінієвих сплавів. Важливе практичне значення має також новий запатентований спосіб нанесення оксидованих покриттів на сталеві вироби, які забезпечують значне підвищення механічних властивостей поверхневих шарів.

Поряд з відзначеними вище достоїнствами роботи, дисертаційна робота Федоренкової Л.І. має ряд недоліків. До важливіших зауважень опонента відносяться наступні:

1. При обґрунтуванні актуальності теми дисертаційної роботи на с. 17 автор характеризує спосіб електролітної хіміко-термічної обробки як такий, що здійснюється при помірних (10 – 50 К/с) швидкостях нагріву. Однак на наступній сторінці мова йде про те, що для електролітного нагріву характерні закономірності, притаманні усім видам високоенергетичного впливу, зокрема, велика миттєва швидкість розігріву. Яке з цих двох тверджень є вірним?

2. В роботі використано колоїдну модель електроліту, згідно з якою порошок карбіду B_4C не розпадається на бор і вуглець, а утворює суспензію достатньо крупних (~ 120 мкм) частинок у водному розчині. Далі стверджується, що на частинках B_4C виникають оболонки, в які переходять іони (Na^+ , H^+ , OH^-) та електрони з розчину. З цього приводу виникає декілька питань:

- з якою метою в електроліт вводять порошок карбіду B_4C ?
- звідки в електроліті з'являються атоми бору?
- за яким механізмом електрони, а також позитивно і негативно заряджені іони притягуються до нейтральних колоїдних частинок B_4C ?

3. Практичне значення результатів дисертаційної роботи сформульовано у вигляді трьох положень, які підтверджуються посиланнями на отримані автором патенти. Однак, за змістом перше й друге положення практично повторюють третій та четвертий пункти наукової новизни. У третьому положенні йдеться про отримання лігатури Al-B для модифікації промислових силумінів. Цей результат, безумовно, має певне практичне значення. Проте, його відношення до тематики дисертаційної роботи викликає сумніви.

4. Згідно з результатами теоретичного аналізу фізичних характеристик електролітної плазми, значення максимальної локальної температури в зоні плазмового розряду складають $\sim 10^4 - 10^5$ К. Ці значення використовуються далі для побудови температурних залежностей коефіцієнта дифузії (рис. 4.3.2. на с. 113). Хотілося б узнати, чи існують експериментальні підтвердження таких високих значень температури і яким чином вони вимірюються?

5. На с. 66 дисертації мова йде про те, що, окрім теплової енергії плазмового розряду, додатково виділяється теплота, яка є результатом екзотермічних реакцій у прикатодній зоні. Наведено приклад такої реакції: $B_2H_6 + 3H_2O \rightarrow B_2O_3 + 6H_2 + 100$ ккал. Однак, можливість протікання саме такої реакції не обґрунтовується.

6. За результатами дюрOMETричних досліджень, наведеними у розділі 6, обробка металів і сплавів у електролітній плазмі супроводжується збільшенням мікротвердості поверхневих шарів в середньому у 3 – 7 разів, а по всьому об'єму зразка – у 1,5 – 2 рази. Ефект зміцнення поверхні є очікуваним наслідком електролітної хіміко-термічної обробки, у той час як підвищення мікротвердості на значних відстанях від зони дії електролітної плазми потребує спеціальних пояснень.

7. Виходячи з назви шостого розділу, його метою є дослідження властивостей дифузійних шарів, отриманих методом електролітної ХТО на Al та його сплавах. Однак, на рис. 6.2.4 наведені графічні залежності H_μ (h) для сталей різних класів, а на рис. 6.2.5 – для різних чистих металів (Al, Ti, Fe, Zr, Cu). Якщо ці дані є важливими, то назву розділу треба було б сформулювати інакше.

8. Отримана методом комп'ютерного моделювання молекулярна форма сполуки AlB_{12} , на мою думку, не має фізичного сенсу, оскільки борид алюмінію

AlV_{12} є кристалічною фазою, будова якої описується певним типом кристалічної решітки. Тому незрозуміло, про модель якої молекули йде мова в тексті дисертації, автореферату, висновках до п'ятого розділу та загальних висновках.

9. До зауважень, що стосуються якості оформлення дисертації та автореферату, відносяться:

- використання невдалої термінології, наприклад: «електрод нагрівається не тільки за рахунок джоулевих втрат в ньому...» (с. 36); «температура фазової модифікації металу» (с. 55); «інтенсивність дифракційних відгуків на дифрактограмі» (с. 122) та ін.

- складна система позначень формул та рисунків в тексті дисертації (наприклад, Рис. 3.8.2.1);

- відсутність нумерації та позначень параметрів, що входять у формули автореферату;

- використання однієї букви для позначення різних параметрів (наприклад, U – потенціальна енергія (с. 56), рухливість частинки під дією одиничної сили (с. 59), напруга в ланцюзі (с. 59));

- позначення одного параметра різними буквами (наприклад, міжелектродна відстань в таблиці 3.3.2 позначена буквою r , а в тексті на с. 72 – буквою l);

- повтори фрагментів тексту і формул на сторінках 57 та 68.

Висловлені зауваження, незважаючи на їх значну кількість, не торкаються сутності важливіших результатів і висновків дисертаційної роботи, яку можна класифікувати як цілісне, закінчене та самостійне наукове дослідження.

Автореферат дисертації повно і адекватно відбиває її структуру, зміст і висновки. Результати дисертаційної роботи повною мірою висвітлені у 13 фахових публікаціях, три з яких входять до міжнародних наукометричних баз даних, а також пройшли апробацію на численних міжнародних наукових конференціях.

Сказане вище дає підстави для висновку, що дисертаційна робота Федоренкової Л.І. «Механізми насичення металів та сплавів у нерівноважних умовах електролітної плазми з підвищеними швидкостями нагріву та охолодження» повністю задовольняє вимоги «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри
фізики конденсованого стану
Дніпровського державного
технічного університету МОН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор



Учений секретар ДДТ

Handwritten signature of O.B. Lisenko

О.Б. Лисенко

Handwritten signature of L.M. Sorokina

Л.М. Сорокіна