

Відгук

офіційного опонента на дисертацію Сироватко Юлії Володимирівни «Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Серед величезної кількості металевих матеріалів, які використовуються у різноманітних галузях сучасної техніки, особливе місце займають сплави з композиційними структурами. Класичними прикладами металевих композитів (МК) є підшипникові сплави – бабіти, тверді сплави для різального інструменту з високою (до 1000 °С) теплостійкістю, магнітно-м'які аморфнонанокристалічні сплави типу FINEMET та інші. Окремі елементи мікроструктури МК утворюються або внаслідок природного перебігу процесів кристалізації розплавів чи аморфних продуктів гартування з рідкого стану, або шляхом штучного створення контакту між вибраними з певних теоретичних міркувань рідкою та більш тугоплавкою твердою фазами. Працездатність цих матеріалів залежить як від властивостей, кількісного співвідношення та характеру просторового розташування структурних складових МК, так і від якості контакту (міцності границь) між наповнювачем та зв'язкою. У свою чергу, властивості границь поділу визначаються закономірностями процесів контактної взаємодії між матричною фазою і кристалами наповнювача, які мають забезпечувати необхідну адгезію структурних складових і запобігати утворенню крихких фаз. Звідси виходить, що для гарантованого отримання високоякісних композиційних матеріалів необхідно систематично займатися дослідженнями процесів, що здійснюються в контактній зоні, а також створювати методики прогнозування структури і властивостей цієї зони. А відтак, тематика дисертаційної роботи Сироватко Ю.В., спрямованої на вивчення закономірностей формування границь поділу між розплавами різної природи та твердими фазами, що мають кристалічну, мікро- або квазікристалічну структуру, є дійсно актуальною.

Дисертація складається із анотацій на українській і англійській мовах, списку публікацій здобувача, вступу, п'яти розділів, переліку використаних літературних джерел із 195 найменувань та додатків. Загальний обсяг роботи складає 190 сторінок, у тому числі 142 сторінки основного тексту, 75 рисунків, 20 таблиць та 4 додатки, що займають 15 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі досліджень, положення наукової новизни й практичної цінності одержаних результатів, а також наведені відомості щодо особистого внеску здобувача, апробації результатів дисертаційної роботи, публікацій за темою досліджень та структури і обсягу роботи.

В першому розділі наведено огляд літературних даних, які характеризують сучасний стан досліджень контактної взаємодії між металевими розплавами і твердими фазами, що використовуються як наповнюючі елементи композиційних матеріалів. Проаналізовано механізм і кінетику розчинення твердих фаз, а також фактори, що впливають на швидкість їх розчинення, у тому числі фізичні властивості, величина поверхневого натягу, частота коливань та будова атомів фази, що розчиняється. Окрему увагу приділено характеристикам структури та властивостей сплавів системи W-C, а також квазікристалічних сплавів Al-Co-Cu і Al-Co-Ni, використання яких заплановано у подальших оригінальних розділах дисертації. Відмічено, що в джерелах з результатами досліджень процесів контактної взаємодії мікрокристалічних фаз з розплавами питання відносно впливу їх структури та розмірів на будову і властивості границь поділу висвітлені лише поверхово. Також не знайдено інформації про особливості контактної взаємодії квазікристалічних фаз з розплавленими металами. Зроблено висновок про доцільність поглиблених досліджень процесів, які є відповідальними за комплекс властивостей металевих композитів.

У другому розділі наведено характеристики методів виготовлення МК, експериментальних досліджень процесів контактної взаємодії між рідкою і твердою фазами, а також випробувань розроблених композитів на абразивну та газоабразивну зносостійкість і стійкість до корозії у розчинах 0,5н H_2SO_4 , 5н H_3PO_4 , 0,8н HNO_3 , 1н HCl .

Композиційні матеріали виготовляли методом пічного просочення при температурах, які на 50 – 80 К перевищують температуру плавлення зв'язки, протягом 30 – 60 хвилин. Сплави-наповнювачі попередньо подрібнювали на фракції розмірами 0,2 – 2,5 мм. Мікрокристалічні сплави отримували методом термовідцентрового розпилення стрижня, що швидко обертається.

Зону контактної взаємодії вивчали із застосуванням методів металографічного аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу. Для визначення відносного вмісту фаз і ширини зон контактної взаємодії користувалися статистичним методом.

Мікроструктуру досліджували на оптичних мікроскопах. Кількісні металографічні дослідження проводили на структурному аналізаторі

«Епiквант». Фазовий склад сплавiв визначали за допомогою рентгенофазового

аналiзу з реєстрацiєю картин дифракцiї на апаратах ДРОН-УМ1 та HZG-4A у фiльтрованому K_{α} -випромiнюванні Cu- та Fe-анодiв.

Мiкрорентгеноспектральний аналіз виконували на скануючих електронних мiкроскопах JSH-6490LV та PEMMA102-02. Вимiрювання мiкротвердостi здiйснювали на приборах Duroscan-20 та ПМТ-3.

У третьому роздiлі наведені результати експериментальних дослiджень процесiв формування структури та властивостей границь подiлу мiж кристалiчними, мiкрокристалiчними та квазикристалiчними фазами i розплавами на основi залiза, мiдi й алюмiнiю. Для пiдкладок, виготовлених з евтектичного сплаву W-C, використовували змочуючі розплави Fe-C-B-P та FeC-B-P-Mo. Показано, що при контактi зi змочуючими розплавами евтектична фаза W_2C майже повністю розчиняється i не виявляється в зонi контактної взаємодiї. Пiсля твердiння в її структурi фiксуються кристали аустенiту, евтектика Fe-Fe₃(C, B) та включення карбiду Fe₃W₃C. Встановлено, що у випадку застосування в якостi пiдкладки мiкрокристалiчного сплаву W-C замість кристалiчного аналогу iнтенсивність процесiв контактної взаємодiї зменшується. Iншим фактором зниження iнтенсивностi цих процесiв є легування розплаву Fe-C-B-P молібденом, яке супроводжується зменшенням ширини зони контактної взаємодiї та вiдносного вмісту небажаних фаз – аустенiту та карбiду Fe₃W₃C.

За даними мiкрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізiв в структурi квазикристалiчних сплавiв-пiдкладок Al-Co-Cu i Al-Co-Ni спостерiгається декагональна квазикристалiчна D-фаза. При змочуванні квазикристалiчних пiдкладок розплавленою бронзою та латунню D-фаза частково розчиняється, причому, первинна квазикристалiчна фаза в сплавi Al-Co-Ni є бiльш стійкою до дiї розплавiв на основi мiдi, нiж перитектична Dфаза сплаву Al-Co-Cu. При використаннi комбiнацiй «квазикристалiчна пiдкладка / розплав на основi Al» встановлено, що ефекти зниження iнтенсивностi контактної взаємодiї та збереження квазикристалiчної фази в структурi границь подiлу в найбільшій мiрi проявляються для розплаву AMg30.

Четвертий роздiл дисертацiї мiстить результати теоретичного аналізу процесiв, що вiдбуваються на границях подiлу мiж кристалiчними, мiкрокристалiчними або квазикристалiчними фазами пiдкладок та розплавами на основi залiза, мiдi та алюмiнiю. Зокрема, за допомогою статистичного методу показано, що швидкiсть розчинення фаз пiдкладки є пропорцiйною середньогеометричній частотi коливань атомiв, яка, у свою

чергу, визначає імовірність переходу атомів через границю поділу. Встановлено також, що за рахунок зменшення середнього зсуву атомів від положення рівноваги, у разі використання мікрокристалічних підкладок інтенсивність процесів контактної взаємодії знижується. В рамках формалізму теорії регулярних розчинів доведено, що при легуванні розплаву Fe-C-B-P молібденом, внаслідок збільшення коефіцієнта міжфазного поверхневого натягу, ширина зони контактної взаємодії зменшується на 15 – 20 %.

Показано, що кристалічні фази підкладок Al-Co-Cu та Al-Co-Ni розчиняються у мідних розплавах зі значно більшою швидкістю, ніж квазікристалічні фази, які характеризуються більшим числом ступенів вільності. У зв'язку з останньою обставиною, надлишкова теплоємність розподіляється між більшим числом ступенів вільності, що знижує середньгеометричну частоту коливань атомів квазікристалічної фази і перешкоджає її розчиненню. У випадку змочування сплавів Al-Co-Cu та Al-Co-Ni розплавами на основі Al кристалічні та квазікристалічні фази підкладок, на думку автора, зберігають більше ступенів вільності порівняно з використанням розплавів бронзи та латуні. Це спричиняє більш низьку середньгеометричну частоту коливань атомів та зменшення розчинності фаз у розплаві.

У заключному п'ятому розділі досліджено структуру та властивості композиційних матеріалів на металевій основі, зміцнених гранулами сплавівнаповнювачів з кристалічною, мікрокристалічною та квазікристалічною структурами. Визначено оптимальний розмір гранул наповнювача, який забезпечує задану інтенсивність контактних процесів на границях поділу та запобігання процесів утворення в зоні контактної взаємодії небажаних фаз, таких як аустеніт і карбід $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. За результатами проведених випробувань для експлуатації в умовах газоабразивного та абразивного зношування рекомендовано композити зі зв'язкою Fe – 3% C – 1,8% B – 1% P – 0,5% Mo, зміцнені кристалічним та мікрокристалічним сплавом-наповнювачем, відповідно. Кращу корозійну стійкість у кислих середовищах продемонстрував композиційний матеріал зі зв'язкою AMg30, зміцнений квазікристалічним сплавом-наповнювачем Al-Co-Cu.

Наприкінці оригінальних розділів наведено 5 загальних висновків, у яких знайшли відбиття усі найбільш значущі результати роботи.

В цілому, дисертаційна робота Сироватко Ю.В. виконана на достатньо високому професійному рівні. Вона містить значну кількість результатів експериментальних і теоретичних досліджень, у тому числі й таких, що відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності. Зокрема,

вперше встановлено, що інтенсивність процесів контактної взаємодії між кристалічними, мікро- та квазікристалічними фазами сплавів W-C, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni та розплавами на основі заліза, міді й алюмінію визначається середньгеометричною частотою коливань атомів твердих фаз. Для аналізу процесів формування границь поділу вперше застосовано оригінальну методику статистичного аналізу, за допомогою якої побудовані дво- та тривимірні графічні моделі структури зон контактної взаємодії. У рамках теорії слабких розчинів отримані аналітичні рішення, які дозволяють прогнозувати швидкість розчинення твердих фаз в залежності від складу розплаву та розмірів кристалів зміцнюючи фаз.

На основі отриманих результатів щодо стійкості твердих фаз різної структури до дії металевих розплавів запропоновано оптимальні комбінації «наповнювач/розплав» та технологічні режими виготовлення композиційних матеріалів з кристалічним, мікро- та квазікристалічним наповнювачами для роботи в абразивних, газоабразивних та хімічно агресивних середовищах, відповідно.

Поряд із відзначеними вище численними достоїнствами роботи, дисертація Сироватко Ю.В. не позбавлена недоліків, які потребують спеціального обговорення у критичній частині відгуку.

1. В роботі виконано комплекс експериментальних, теоретичних й технологічних досліджень з метою визначення оптимальних комбінацій «наповнювач/розплав» та режимів пічного просочення, які забезпечують найвищі значення абразивної, газоабразивної та корозійної стійкості композитів, в яких наповнювачами є карбіди вольфраму, а також квазікристалічні сплави Al-Co-Cu та Al-Co-Ni. Проте, композити типу WC+Созв'язка серійного виробництва відомі як інструментальні матеріали з теплостійкістю до 1000 °C. Отже, незрозуміло, які переваги матимуть композити на основі карбідів WC та W₂C зі зв'язкою Fe-C-B-P? Хотілося б почути точку зору автора також з приводу розплавів-зв'язок для композитів на основі квазікристалічних сплавів.

2. Для визначення ширини зон контактної взаємодії та відносного вмісту фаз, що утворюються на границях поділу між розплавом та наповнювачем, поряд з металографічним методом, використовували оригінальний статистичний метод, у якому розташування фаз у структурі границі поділу визначається за розподілом коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа. Оскільки цей метод є новим (посилання на його використання датовані 2011 та 2012 роками), то виникають такі питання:

2.1 Чим пояснюється необхідність використання статистичного методу ?

2.2 Чи залежать коефіцієнти відбиття світла від різних ділянок шліфа від методики його приготування (зокрема, від складу реактиву для травлення й режимів цієї «операції»)? Чи контролювали відтворюваність результатів статистичного аналізу в залежності від методики виготовлення шліфів?

2.3 Яке значення має колір різних ділянок на дво- та тривимірних моделях зони контактної взаємодії, наведених на рис. 2.2, 3.5, 3.6, 3.8, 3.9 та ін.?

3. За даними теоретичного аналізу процесів, які відбуваються на границях поділу між підкладками та розплавами, встановлено, що швидкість розчинення фаз підкладки залежить від середньгеометричної частоти коливань атомів, маси та розмірів кристалів, величини середнього зсуву атомів від положення рівноваги й деяких інших факторів. Проте, такі показники як тип кристалічної решітки фази, величина найкоротших міжатомних відстаней та координаційне число в роботі не аналізуються, хоча відомо, що, наприклад, графіт і алмаз мають кардинально різні властивості виключно завдяки відмінностям їхніх кристалічних решіток.

4. Вивчення нерівноважних процесів формування границь поділу між металевими розплавами та твердими фазами припускає проведення досліджень кінетики формування тих чи інших структур (наприклад, небажаних фаз) в зоні контактної взаємодії або розчинення кристалів наповнювача. Однак, в роботі відсутні будь-які результати цього спрямування. Отже, виникає питання щодо методики визначення швидкості розчинення фаз наповнювачів.

5. Як відомо з літератури, квазікристалічні структури є більш ізотропними порівняно з кристалічними. Незважаючи на це, при моделюванні процесів, зв'язаних з виникненням надлишкової теплоємності декагональної Dфази, автором використовується формалізм анізотропних кристалів. З яких міркувань зроблено цей вибір?

6. З метою обґрунтування практичного значення результатів дисертаційної роботи фактичні дані випробувань абразивної, газоабразивної та корозійної стійкості композиційних матеріалів, розроблених автором, доцільно було б порівняти з відповідними характеристиками матеріалів серійного виробництва.

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

- на тривимірних графічних моделях зони контактної взаємодії (рис. 3.9, 3.14, 3.19) значення коефіцієнта відбиття вказані із занадто малими відстанями, що знижує якість рисунків;

- на рисунках додатків Д.А.1 – Д.А.7 наведені штрих-рентгенограми сплавів, що досліджувалися в роботі, без указання матеріалу анода рентгенівської трубки;

- загальна кількість, нумерація та найменування підрозділів 4.1 – 4.5, які наведені в дисертації та авторефераті, не співпадають, що ускладнює аналіз відповідності основного тексту та автореферату.

- рисунки 1.2 (с. 29), 1.76 (с. 44), 1.8 (с. 45) мають незадовільну якість.

В заключній частині відгуку хочу підкреслити, що зроблені зауваження не є свідченнями низького наукового рівня роботи, яка рецензується. Враховуючи актуальність теми, наукову та практичну цінність отриманих результатів, вдале поєднання експериментального і теоретичного підходів у розв'язанні поставлених задач, а також те, що результати роботи пройшли апробацію на п'яти міжнародних наукових конференціях і відбиті у восьми наукових статтях у фахових виданнях, дві з яких входять до наукометричної бази «Scopus», вважаю можливим класифікувати подану до захисту дисертацію як закінчене та самостійне наукове дослідження, яке свідчить про високу кваліфікацію автора.

Автореферат дисертації повно і адекватно відображає її зміст і висновки.

Сказане вище дає підстави для висновку, що дисертаційна робота Сироватко Ю.В. «Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури» повністю задовольняє вимоги «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., 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



О.Б. Лисенко

Учений секретар ДДТУ



Л.М. Сорокіна