

ДНУ
86-572-380
14 11 20 17

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

1. Актуальність теми дослідження.

На даний час фізика конденсованого стану активно розвивається і потребує створення нових матеріалів, які мають певний комплекс властивостей. Дисертаційна робота Федоренкової Л. І. присвячена вивченню механізму насичення металів і сплавів з використанням джерела високих енергій (електролітного нагріву) з метою виявлення закономірностей і нових можливостей при отриманні покриттів на металах та сплавах з більш якісними характеристиками. До переваг цього способу відносяться: велика швидкість насичення, мала енергоємність, можливість управління процесом насичення та формуванням покриттів.

Процес електролізу проходить у сильно нерівноважних умовах, особливо при великій густині струму. Крім того процеси, що відбуваються на електродах, мають багато спільного з іншими методами високоенергетичного впливу. На даний момент не існує єдиної теорії нагріву катода. Суперечливими є думки і з приводу самого електролітного розряду.

Пояснення механізму дифузії при насиченні металів в електролітній плазмі в літературі практично відсутні. Тому, вивчення механізму насичення металів і сплавів у умовах електролітної плазми є актуальною науково-технічною задачею фізики конденсованого стану.

Зміст роботи відповідає Пріоритетному напряму наукових досліджень згідно Постанові Кабінету Міністрів від 07.09.2011р., № 942: фундаментальні проблеми сучасного матеріалознавства.

Науково-обґрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання ряду взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові матеріали з більш якісними властивостями. Тому дисертація Федоренкової Л.І. повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

Дисертація складається з переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації 154 сторінки, з них 131 сторінка основного тексту. Список використаних джерел на 14 сторінках включає 179 найменувань. Всього в дисертації 78 рисунків і 52 таблиці, з них 2 займають аркуш повністю. Додатки на 22 сторінках.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів в лабораторії динамічної металофізики Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара МОН України. Вказано об'єкт і предмет дослідження, перераховано методи, які застосовано при виконанні роботи. Вступ також містить інформацію про новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У *першому розділі* «Сучасний стан досліджень механізму насичення в електролітній плазмі» надана інформація щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно процесу нагріву в електроліті, пояснень механізму процесу насичення, що призводить до прискореного формування на поверхні катода дифузійного шару. Розглянуто структуру, властивості приелектродної зони і виникнення в ній електричного розряду. Проаналізовано існуючі протиріччя з приводу виду електролітного розряду. Особливу увагу автором було приділено процесу нагріву в електроліті та явищам, що супроводжують проходження електричного струму крізь газову оболонку, яка утворюється біля катода, зануреного в електроліт. На прикладі алюмінію та його сплавів розглянуті різні способи їх обробки. Наведені структурні характеристики боридів алюмінію та оксидів заліза.

На підставі аналізу літературного огляду, показана актуальність роботи та сформульовані завдання, які вирішувалися у роботі.

Другий розділ «Матеріали і методи досліджень» містить опис методик отримання дифузійного шару на поверхні металів, дослідження їх структури та фізичних властивостей.

Процес насичення проводили у водному розчині електроліту, що містить карбід бору. Режим електролізу змінювали у межах: $20 \text{ В} \leq U \leq 120 \text{ В}$, $1 \text{ А} \leq I \leq 24 \text{ А}$, $4 \text{ хвил.} \leq \tau \leq 25 \text{ хвил.}$ Для вимірювання температури прикатодної зони використовували хромель-алюмельову термопару.

Для дослідження фазового складу дифузійного та прикатодного шару використовували дифрактометр ДРОН-УМ1 та електроннограф ЕМР-100. Спектральний мікроаналіз елементного складу проводився за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА 102-02. Мікроструктуру металевих плівок досліджували з використанням електронного мікроскопа «JSV-6490LV» та оптичної металографії «НЕОРНОТ-21».

У роботі використовувався стандартний метод вимірювання мікротвердості за допомогою приладу ПМТ-3. Для вимірювання електричного опору алюмінію та його сплавів до і після обробки застосовували стандартну мостову схему. Зносостійкість зразків визначали за втратою маси з точністю до $\pm 0,1$ мг. Корозійну стійкість зразків визначали за втратою маси на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до $\pm 0,1$ мг.

Термічну взаємодію плазми розряду з поверхнею катода вивчали на основі математичної моделі термоерозії електродів, яка дозволяє знайти

температурне поле в металі з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу.

У третьому розділі «Експериментальні та теоретичні дослідження фізичних характеристик прикатодної зони» наведені основні результати експериментальних і теоретичних досліджень характеристик прикатодної зони.

Досліджено умови виникнення імпульсного електричного розряду в прикатодній зоні. Запропоновано моделі прикатодної зони, одна з яких включає наявність твердого пористого шару. Проведено рентгеноструктурний аналіз твердого пористого шару. Показано, що складний його хімічний склад неоднорідний за структурою і складається із сполук, які утворилися в результаті плазмохімічних реакцій в прикатодній зоні. Наведено основні хімічні реакції утворення різних сполук. На основі запропонованої моделі прикатодної зони розраховані фізичні характеристики електролітної плазми. Розрахунки величини ударної іонізації атомів бору, водню і натрію, ступеню іонізації в залежності від концентрації електронів і температури, показали можливість виникнення електролітної плазми в прикатодному шарі. Проведено оцінку глибини термічного впливу плазми на основі моделі поширення тепла для нестационарних джерел. Отримано розподіл температури від каналу розряду в алюмінії. Показано, що з урахуванням динаміки ерозійної лунки і плазмового каналу зона термічного впливу поширюється до 130 мкм.

У четвертому розділі «Кінетична модель дифузійних процесів при насиченні в ЕП» наведено результати дослідження дифузійних процесів насичення в електролітній плазмі, які характеризуються одночасним протіканням термодифузії та електропереносу у поверхневому шарі катода.

Результати МРСА дифузійного шару алюмінію після обробки в ЕП показали, що спостерігається дифузія бору, натрію і кисню в глиб катода. Представлені результати дозволили зробити висновок, що основну роль при насиченні в умовах ЕП відіграють густина струму і час обробки. На основі моделі Онзагера проведено теоретичне моделювання дифузійних процесів. Результати дослідження кінетики дифузії, аналіз експериментальних і теоретичних даних дозволив встановити такі механізми дифузії, як вакансійний, простий міжвузельний, краудійний.

Розраховані коефіцієнти дифузії. На підставі даних вимірювання температури і розподілу бору та натрію за глибиною зразка і розрахунку розподілу температури та енергії активації отримана залежність коефіцієнта дифузії бору та натрію від температури. Описана кінетика дифузійних процесів, яка пояснює високу швидкість дифузії та дозволяє утворювати в металі структури, без обмежень, обумовленою розчинністю і хімічною активністю металу.

П'ятий розділ «Структурні особливості дифузійного шару, отриманого на поверхні металів і сплавів при насиченні в ЕП» містить структурні особливості дифузійного шару, отриманого при насиченні металів в ЕП. Методами РСА, МРСА, металографічного та спектрального аналізів визначено

структуру і фазовий склад дифузійної зони на поверхні металів і сплавів після обробки в ЕП.

Розглянуто обробку металів при електролітному нагріві, яка забезпечує більш м'який вплив на поверхню з утворенням зміцненого шару, який за властивостями не поступається шару після електроіскрової обробки. Під дією імпульсного розряду у водному розчині електроліту на поверхні металів формується дифузійний шар білого кольору товщиною від 50 до 100 мкм в залежності від режиму. Наведено результати пошарового спектрального аналізу залежності розподілу бору від режиму обробки в ЕП. Стрибкоподібне поширення бору показує, що дифузія ділиться на швидку і повільну (післядія) стадії. Це добре корелює з раніше поданою моделлю дифузійних процесів.

Наведено результати обробки сталі в ЕП, протягом 20 хвилин на поверхні якої сформувався шар глибиною до 70 мкм і мікротвердістю, що перевищує твердість необробленого металу в 2 - 3 рази. Результати металографічного аналізу показали, що отриманий шар, має морфологію і структуру, яка залежить від густини струму.

Так, при високій густині струму, спостерігається деформація зерен. Вони витягуються уздовж отриманого шару тонкими смугами, відстань між якими збільшується в міру ослаблення дії деформуючого фактору. Зі зменшенням густини струму деформація зерен менш помітна.

Показано, що в умовах електролітної плазми на поверхні сплавів на основі заліза утворюється оксидна плівка, яка складається з Fe_3O_4 і Fe_2O_3 .

Шостий розділ «Властивості дифузійного шару, отриманого на алюмінії та його сплавах при обробці в ЕП» містить результати дослідження властивостей дифузійної зони, утвореної при обробці металів і сплавів в ЕП.

Характерною особливістю поверхневого шару металів і сплавів після обробки в ЕП є наявність білого шару, мікротвердість (H_{μ}) якого в 2-10 разів перевищує H_{μ} матриці, а по всьому об'єму зразка збільшення мікротвердості становить 1,5-2 рази. Встановлено, що мікротвердість поверхневого шару (H_{μ}) зростає зі збільшенням часу обробки та густини струму. Представлено розподіл H_{μ} за глибиною алюмінієвих сплавів різних складів, оброблених при різних режимах. Показано, що алюмінієві сплави, леговані кремнієм, магнієм, хромом, мають підвищені значення H_{μ} .

Для технічно чистого алюмінію і алюмінієвого сплаву, що містить кремній, оброблених в ЕП, встановлено збільшення зносостійкості в 1,5 - 3 рази, і в 5 разів відповідно. Проведені випробування показали, що дифузійний шар, отриманий на алюмінії, підвищує корозійну стійкість зразків в розчині соляної кислоти в 1,5 - 2 рази, а в розчині лугу - в 1,1 - 4 рази залежно від режиму насичення.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані. Робота розвиває існуючі уяви щодо фізичних закономірностей і нових можливостей здійснення процесу насичення металів і сплавів з використанням електролітного нагріву. Її **науково-практичне** значення полягає у можливості отримати дифузійні шари на поверхні металів з

підвищеною зносо- та корозійною стійкістю, які містять нанорозмірні фази бориду алюмінію різної модифікації.

Достовірність отриманих результатів і висновків сформульованих у дисертації, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною постановкою експериментів, узгодженістю теоретичних уявлень з одержаними за допомогою сучасних методів досліджень, експериментальними даними, апробацією на 17 міжнародних наукових конференціях, 13 статтях, 4 патентах України.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментальних даних і написанні статей та дисертації.

3. Зауваження та побажання.

1. На рис. 3.1.1-2 наведено залежності U (I) у розчині електроліту, в яких U - це падіння напруги між анодом і катодом в електролітичній ванні. Надалі в дисертації розглядається тільки катодний процес, в тому числі і розрахунок енергії мікроконденсаторів, напруженості електричного поля. Як із загальної напруги виділялося падіння напруги тільки на катоді?

2. При розрахунку електроємності конденсатора в прикатодній зоні в якості діелектрика, який заповнює простір між обкладинками, взято воду і гліцерин. Згідно з моделлю прикатодного шару, мікроконденсатор - це IV і V зони. Де тут вода і гліцерин?

3. На стор. 67 наведена формула енергії, що йде на нагрівання, яка залежить від напруги за формулою: $W=Uj$, де j - густина струму на катоді. Розмірність цієї фізичної величини говорить про те, що це є не енергія, а, можливо, поверхнева густина потужності.

4. В електролітній плазмі дифузію слід розглядати, як процес, що протікає в температурному і електричному полях. Не зрозуміло за яким механізмом кисень потрапляє в глибину катода.

5. Не зрозуміло, як, виходячи з даних МРСА представлених в Додатках Д1, були отримані емпіричні залежності концентрації бору та кисня від глибини дифузійного шару?

6. У літературному огляді використовуються посилання на дуже давні публікації, більшість яких відносяться до другої половини минулого століття.

7. На стор. 61 автор посилається на вольт-амперні характеристики початкових стадій проходження струму через розчин електроліту (рис. 1.1.2) на яких немає позначень.

Однак перелічені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові **положення, висновки та узагальнення ґрунтуються** на суттєвому обсязі експериментального матеріалу. Зроблені автором висновки цілком обґрунтовані та відповідають поставленій меті роботи та її змісту.

Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі.

Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, що надруковані у фахових журналах.

Дисертація акуратно оформлена, добре вчитана. Написана зрозумілою науковою мовою.

Вважаю, що дисертаційна робота **Федоренкової Любові Іванівни «Механізми насичення металів та сплавів у нерівноважних умовах електролітної плазми з підвищеними швидкостями нагріву та охолодження»** за актуальністю, методичним рівнем, змістом, новизною **отриманих наукових результатів** відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. №567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015р. та №1159 від 30.12.2015р., а її автор заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри фізики Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
доктор фізико-математичних наук, доцент

Е.П. Штапенко

Підпис Е.П. Штапенка засвідчую:
Вчений секретар Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна
кандидат технічних наук, доцент



Т.О. Радкевич