

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сироватко Юлії Володимирівни

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

1. Актуальність теми дослідження.

Сучасна техніка потребує створення нових функціональних матеріалів із підвищеними експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості, важливе місце серед яких належить композиційним матеріалам з металевою матрицею. Шляхом поєднання різних матриць та армуючих компонентів можна отримувати композиційні матеріали із заданими властивостями, що дозволяє вирішувати задачі по оптимізації створюваних конструкцій з урахуванням необхідних характеристик. Розв'язок цих задач неможливий без вивчення процесів, що відбуваються на межах поділу між розплавленим металом і твердою, більш тугоплавою, фазою. Процеси контактної взаємодії між розплавленим металом і твердою фазою мають забезпечувати необхідну адгезійну стійкість між структурними складовими і не призводити до появи небажаних крихких фаз на границях поділу.

У зв'язку з цим дослідження процесів, що відбуваються на границях поділу між розплавом з твердими фазами, що мають кристалічну, мікрокристалічну або квазікристалічну структури, а також управління структурою та властивостями композиційних матеріалів представляє великий інтерес як з теоретичної, так і з практичної точок зору. Саме тому можна стверджувати, що тема дисертації Сироватко Юлії Володимирівни, яка присв'ячена встановленню закономірностей формування структурно-фазового складу границь поділу розчинно-дифузійного типу між розплавленими металевими сплавами та твердими фазами, що різняться структурою та стійкістю до дії розплавів, є актуальною науковою проблемою фізики твердого тіла.

Зміст роботи відповідає Пріоритетному напрямку наукових досліджень згідно Постанови 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 Сироватко Ю.В. повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

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

Дисертація складається з анотації, списку публікацій здобувача, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних літературних джерел з 195 найменувань. Роботу викладено на 190 сторінках. Обсяг основного тексту 142 сторінки. Список використаних джерел на 20 сторінках включає 195 найменувань. Всього в дисертації 75 рисунків і 20 таблиць. Додатки на 16 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 Дніпровського 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 «Закономірності нерівноважних процесів на границях поділу розчинно-дифузійного типу» представлено інформацію щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно закономірності контактної взаємодії металевих розплавів з твердими тілами, змочування твердих тіл рідкими металами. Розглянуто різні механізми розчину твердих фаз та досліджено фактори, що впливають на кінетику даних процесів. Проведено аналіз існуючих методів вивчення процесів змочування та розчинення. На прикладі найбільш розповсюджених методів краплі і просочення, показано можливості та недоліки даних методів.

Приведені методи отримання, характеристики структури та властивості кристалічних і мікрокристалічних сплавів на основі карбіду вольфрама (W-C), квазікристалічних сплавів Al-Co-Cu і Al-Co-Ni. Показано, що недостатньо уваги було приділено дослідженню процесів контактної взаємодії з урахуванням вихідної структури твердої фази.

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

Другий розділ «Методика експерименту» містить опис методик дослідження процесів контактної взаємодії, структури та фізичних властивостей, отримання композиційних матеріалів.

Зону контактної взаємодії вивчали на шліфах із застосуванням методів металографічного аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу. Визначення відносного вмісту фаз і ширини зон контактної взаємодії проводили статистичним методом. Мікроструктуру сплавів досліджували на оптичних мікроскопах «GX-51», «Неофот», «Епітіп-2», «МІМ-8». Кількісні металографічні дослідження проводили на структурному аналізаторі «Епіквант». Фазові складові ідентифікували за методом рентгеноструктурного аналізу шляхом зйомки порошкових дифрактограм на апаратах ДРОН-УМ1 і HZG-4A у відфільтрованому K_{α} -залізному та мідному випромінюваннях. Середній хімічний склад визначали за допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу на портативному рентгенівському аналізаторі S1 Turbo SD-R. Рентгеноспектральний мікроаналіз виконували на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490LV, на приборах МС-46, РЕММА102-02, на мікроскопі-мікроаналізаторі «Камебакс». Температури фазових перетворень визначали за допомогою диференціального термічного аналізу. Мікродорометричний аналіз проводили на приладах Durascan 20, ПМТ-3.

Композиційні матеріали отримували методом пічного просочення за температури, яка на 30–50 К перевищувала температуру плавлення зв'язки на протязі 30–60 хвилин. Сплави-наповнювачі попередньо подрібнювали на фракції 0,2–2,5 мм.

У третьому розділі «Нерівноважні процеси на границях поділу між розплавленими металами і твердими фазами з кристалічною, мікрокристалічною та квазікристалічною структурою» приведені результати дослідження процесів контактної взаємодії на границях поділу між твердими фазами і розплавленим металом.

Дослідження структури границі поділу між кристалічними і мікрокристалічними сплавами карбіду вольфрама і розплавом Fe–B–C–P показали, що розплав змочує підкладку і на границі поділу утворюються зони контактної взаємодії, структурний і фазовий склад яких пояснюється їх формуванням за розчинно-дифузійним механізмом.

Перехід від кристалічного сплаву W–C до мікрокристалічного зменшив інтенсивність процесів контактної взаємодії з розплавом Fe–B–C–P, що видно з концентрації евтектичної фази W_2C у зоні контактної взаємодії. Ці результати добре корелюють з даними статистичного методу, на основі якого побудовано криві статистичного розподілу значень коефіцієнта відбиття світла від границі поділу. Отримані криві підтверджують більш швидке розчинення фази W_2C порівняно із фазою WC в розплавах Fe–C–B–P та Fe–C–B–P–Mo у разі застосування як кристалічної, так і мікрокристалічної підкладки W–C.

Структурування границь поділу між квазікристалічними сплавами Al-Co-Cu і Al-Co-Ni і змочуючими сплавами на основі бронзи і латуні відбувається також за розчинно-дифузійним механізмом.

На основі дослідження різних систем найбільш перспективною є комбінація AMg30/(Al-Co-Cu). У данних сплавах, завдяки зниженню температури та часу взаємодії, зменшується інтенсивність контактної взаємодії та зберігається квазікристалічна фаза в структурі границі поділу AMg30/(Al-Co-Cu).

Четвертий розділ «Аналіз процесів формування зон контактної взаємодії на границях поділу між твердими фазами і змочуючими розплавами» дисертації присвячено теоретичному аналізу нерівноважних процесів, які відбуваються на границях поділу між кристалічними, мікрокристалічними або квазікристалічними фазами підкладок та розплавами на основі заліза, алюмінію або міді.

В рамках статистичного методу за допомогою розрахунків ентропії фаз та середньгеометричної частоти коливань атомів, оцінено швидкості розчинення фаз, що мають кристалічну, мікрокристалічну і квазікристалічну структури. Показано, що швидкість розчинення фаз зростає із збільшенням середньгеометричної частоти коливань атомів.

Встановлено залежність легування розплаву Fe-C-B-P молибденом на інтенсивність процесів контактної взаємодії. Показано, що ширина зон контактної взаємодії тим більша, чим менший коефіцієнт міжфазного поверхневого натягу.

За допомогою надлишкової теплоємності, яка спостерігається для квазікристалічної фази пояснено її більшу стабільність при взаємодії з розплавами. Причому чим більше значення температури Дебая, тим більше виражена надлишкова теплоємність, яка відображує більшу стабільність системи. Зменшення швидкості розчинення квазікристалічної фази підкладки порівняно з кристалічною, здобувач пов'язує з наявністю у квазікристалічної фази більшого числа ступенів вільності. У зв'язку з цим, надлишкова теплоємність розподіляється між більшим числом ступенів вільності, що знижує середньгеометричну частоту коливань атомів фази і перешкоджає її розчиненню.

У п'ятому розділі **«Нерівноважні процеси на границях поділу композиційних матеріалів»** дисертації розглянуто структуру та властивості композиційних матеріалів, виготовлених за методом пічного просочення.

На основі вивчення процесів, які відбуваються на границі поділу твердих сплавів з розплавленими металами, розглянуто можливість розробки композиційних матеріалів з металевою матрицею Fe-C-B-P(-Mo), зміцнених

сплавами-наповнювачами W–C з кристалічною та мікрокристалічною структурою. Наведені технологічні режими пічного просочення.

Показано, що в металевій матриці Fe–C–B–P та Fe–C–B–P–Mo наповнювач W–C розподіляється рівномірно. На границях поділу між наповнювачем і матрицею утворюються зони контактної взаємодії, в структурі яких присутні небажані фази, такі як аустеніт і Fe₃W₃C. Однак, при використанні мікрокристалічного наповнювача W–C, в структурі зон контактної взаємодії між частинками наповнювача та затверділою металевою зв'язкою майже повністю відсутня аустенітна фаза.

Також показано, що легування молібденом металевої матриці Fe–C–B–P приводить до значного зменшення інтенсивності процесів контактної взаємодії. У присутності Mo розміри і форма частинок наповнювача меншою мірою впливають на ширину зон контактної взаємодії.

Проведені дослідження взаємодії сплаву Fe–C–B–P–Mo з кристалічним сплавом-наповнювачем W–C, показали, що отримані композиційні матеріали володіють підвищеною стійкістю в умовах абразивного зносу. Застосування мікрокристалічного сплаву-наповнювача W–C забезпечує високу газоабразивну стійкість.

Вперше виготовлено композиційні матеріали із зв'язками Л62, БрОЦ 10-2, АМг30 та квазікристалічними наповнювачами Al–Co–Cu та Al–Co–Ni із застосуванням методу просочення, що мають високу корозійну стійкість в кислих середовищах.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані. Робота розвиває існуючі уяви щодо фізичних закономірностей формування структурно-фазового складу границь поділу розчинно-дифузійного типу між розплавленими металевими сплавами та твердими фазами, що різняться структурою та стійкістю до дії розплавів. Її науково-практичне значення полягає у можливості отримання композиційних матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками в умовах абразивного та газоабразивного зносів і дії кислих середовищ.

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 24 міжнародних наукових конференціях, 20 статтях.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень, обробці та

аналізі експериментальних даних і написанні статей та дисертації. Права співавторів у спільних публікаціях не порушено.

3. Зауваження та побажання.

1. У назві дисертації мова йде про «нерівноважні процеси формування границь». Які результати свідчать про те, що ви спостерігали саме нерівноважні процеси?
2. На стор.23 наведено формулу (1.5) залежності швидкості розчинення від температури, де Q_a – енергія активації, якого процесу ви мали на увазі?
3. На рис. 3.2 показано мікроструктуру границі поділу сплавів (Fe–C–B–P)/(W–C). Йому відповідає рис 3.3, на якому приведені теоретичні та експериментальні криві розподілу коефіцієнтів відбиття кристалічних фаз для різних координат. Де на рис. 3.2 ці координати, та що розуміти під значенням координати 0?
4. У тексті дисертації та у висновках неоднократно згадується, що формування зон контактної взаємодії пояснюється розчинно-дифузійним механізмом. Чи повністю виключаються інші механізми, наприклад, адгезійні?
5. У висновках говориться, що інтенсивність процесів на границях поділу знижується в разі контакту розплавленого металу з твердими фазами, структура яких змінюється в такій послідовності: кристалічна → мікрокристалічна → квазікристалічна фаза. Чи є коректним порівняння швидкості розчинення твердих фаз з різною структурою у різних розплавах та при розмірах твердої фази, що сильно відрізняються?
6. Для пояснення низької інтенсивності процесів на границях поділу для квазікристалічної твердої фази, здобувачем була використана модель сильно анізотропних кристалів. Чи враховувалося, що квазікристали Al–Co–Cu та Al–Co–Ni повинні мати сильно дефектну структуру, оскільки були отримані в сильно нерівноважних умовах?
7. В дисертації наведені результати розподілу мікротвердості вздовж довільного перерізу зразка композиційного матеріалу з мікрокристалічним наповнювачем W–C, однак відсутні значення твердості самого композиційного матеріалу, що представляє великий інтерес з практичної точки зору.

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 **Сироватко Юлії Володимирівни «Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури»** 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