

Відгук офіційного опонента

на дисертаційну роботу Королянчука Дмитра Георгійовича

«ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ ПРИ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТВЕРДОМУ АБО РІДКОМУ КАТОДІ ОДНАКОВОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ»

Актуальність теми дисертаційної роботи

Розвиток сучасної промисловості постійно потребує пошуку методів отримання покриттів і фольг з поліпшеними експлуатаційними властивостями. Цим вимогам відповідають методи електрохімічної кристалізації металів і сплавів на катоді під час електролізу розчинів і розплавів відповідних солей. Головним чинником, який зумовлює інтерес до цих методів, є можливість контрольованого управління процесами формування осаджених шарів. У той же час практичне застосування методів електрокристалізації гальмується через нестабільність структури та властивостей отриманих покриттів. Для вирішення цієї проблеми потрібні комплексні експериментальні та теоретичні дослідження як механізмів і кінетики структуроутворення осаджених шарів, так і факторів, що впливають на їх властивості. Тому дослідження особливостей фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на катоді різного агрегатного стану та однакового хімічного складу, проведені в дисертаційній роботі Д.Г.Королянчука, спрямовані на поліпшення експлуатаційних характеристик електрохімічних покриттів і фольг, є безумовно актуальні. Цей висновок також підтверджує виконання дисертації відповідно до планів НДР у рамках наступних держбюджетних тем, які фінансувалися МОН України: “Явище фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану в процесі електрокристалізації та напрями його використання” (№ Д.Р. 0117U001160, 2017–2019 рр.) і “Закономірності фазо-, текстуро-, структуроутворення електрокристалізованих сплавів та їх використання для створення текстурованих наноматеріалів військового призначення” (№ Д.Р. 0122U001390, 2022–2024 рр.), а також таких кафедральних НДР: “Особливості структуроутворення матеріалів в залежності від умов їх одержання” (№ Д.Р. 0116U001731, 2016–2020 рр.) і “Формування структури та властивостей електрокристалізованих сплавів під впливом зовнішніх факторів” (№ Д.Р. 0121U110865, 2021–2023 рр.).

вх. № 37-05/18
27.05.2024 р.

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

Достовірність експериментальних результатів, обґрунтованість наукових висновків і рекомендацій, які випливають із дисертаційної роботи Д.Г.Королячука, не викликають ніяких сумнівів. Дослідження виконані із залученням сучасного експериментального обладнання та комп'ютерної техніки. Заслуговує на увагу комплексний підхід автора до вирішення поставлених питань. Отримані результати корелюють із результатами інших дослідників. Вони апробовані на авторитетних міжнародних та всеукраїнських науково-технічних та науково-практичних конференціях, опубліковані у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних, та в провідних вітчизняних фахових спеціалізованих виданнях.

Дисертаційна робота Д.Г.Королячука складається з анотації двома мовами, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та 3 додатків. У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи.

Перший розділ містить літературний аналіз сучасного стану наукової діяльності в галузі дослідження механізмів зародкоутворення і росту фаз при електрокристалізації, в тому числі увагу приділено обґрунтуванню концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану. З посиланням на аналіз літературних джерел обґрунтовано задачі досліджень, які потребують вирішення в дисертаційній роботі.

У другому розділі охарактеризовано метод отримання електролітичних покриттів, а також детально описано експериментальні методики, зокрема растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, визначення мікротвердості, виміру перехідного електричного опору, дослідження корозійних властивостей та адгезійної міцності тощо.

Третій розділ присвячено визначенню швидкості реакції електрохімічного відновлення під час електрокристалізації та особливостей фазоутворення нікелю, міді, заліза та кобальту на твердому або рідкому катоді, виготовленому зі сплаву Вуда. Виявлено інтенсифікацію процесу формування інтерметалідів на границі поділу між металевим катодом та осаджуваним металом і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, в разі заміні твердого катода на рідкий. Зазначено, що

отримані результати підтверджують концепцію електрохімічного фазоутворення через стадію переохолодженого рідкого стану.

У четвертому розділі подано результати дослідження особливостей фазоутворення сплавів зі структурою твердих розчинів заміщення, а саме Ni(Cu) і Cu(Ag), а також сплавів, в яких утворюються електронні сполуки в системі Cu–Zn та сигма-фаза в системі Fe–Cr. На підтвердження концепції електрохімічного фазоутворення через стадію переохолодженого рідкого стану показано інтенсифікацію процесу формування інтерметалідів на границі поділу між металевим катодом зі сплаву Вуда й осаджуваними сплавами та утворення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, в разі заміні твердого катода на рідкий.

У п'ятому розділі висвітлено результати дослідження особливостей текстуроутворення кобальту в разі уповільнення поліморфного перетворення $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$ в процесі електрокристалізації. Встановлено, що формування текстури метастабільної модифікації кобальту інтенсифікується, а розвиток текстури його стабільної модифікації – пригнічується за рахунок реалізації механізму фазоутворення через стадію переохолодженої рідини.

Шостий розділ присвячено дослідженню структури та експлуатаційних властивостей нікелевого та нікель-фосфорного електрохімічних покриттів. Показано, що завдяки формуванню аморфної структури підвищується їх корозійна стійкість. Встановлено зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід з мідної або нікелевої фольги/електродний матеріал, а також підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з цими фольгами за рахунок розгалуженої морфології поверхні. Зазначено, що описані ефекти були отримані внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадженого металу.

Додатки містять список публікацій здобувача та документи, що підтверджують впровадження результатів дисертаційної роботи.

Ступінь новизни виконаних у дисертаційній роботі Д.Г.Королянчука досліджень визначається тим, що більшість результатів отримана автором уперше. Серед них наступні:

- закономірності формування структури покриттів у процесі електроосадження нікелю, міді, заліза та кобальту на твердому та рідкому катоді зі сплаву Вуда;
- закономірності формування структури покриттів у процесі електроосадження сплавів Ni–Cu і Cu–Ag зі структурою твердих розчинів заміщення, а також сплавів Cu–Zn і Fe–Cr, в яких утворюються інтерметалідні хімічні сполуки, на твердому та рідкому катоді зі сплаву Вуда;

- особливості текстуроутворення кобальту в разі уповільнення поліморфного перетворення $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$ в процесі електрокристалізації;
- відомості про підвищення корозійної тривкості електроосаджених нікель-фосфорних покриттів завдяки формуванню аморфної структури в разі пригнічення процесу кристалізації;
- ефекти зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід з мідної або нікелевої фольги/електродний матеріал, а також підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з цими фольгами, обумовлені створенням розгалуженої морфології поверхні металевої фольги;
- склад електролітів для отримання нікель-фосфорних та срібних покриттів з поліпшеними властивостями, захищений патентами України.

Практичне значення отриманих результатів

Окрім відзначених вище наукових результатів, наведених у дисертаційній роботі Д.Г.Королянчука, необхідно вказати ще на ряд її достоїнств, що мають практичне значення. Покриття, отримані з електроліту для осадження сплаву нікель-фосфор, склад якого захищений патентом України, впроваджені в умовах ТОВ «Науковий парк «Центр трансферу технологій цивільного захисту» (м. Київ) при розробці пожежної техніки спеціального призначення (довідка від 26.04.2022 р.). Результати дисертаційної роботи також впроваджені в навчальний процес кафедри матеріалознавства Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (акт впровадження від 04.12.2023 р.).

Таким чином, комплекс виконаних автором досліджень не обмежується лабораторними випробуваннями, а є вельми корисний матеріал для застосування на практиці. Завдяки цьому дисертаційна робота Д.Г.Королянчука є завершеною науково-дослідною працею.

Повнота викладення результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати роботи повністю викладено в 25 наукових працях, з яких 5 статей опубліковано у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (з квартилем Q3), 5 статей – у фахових виданнях України, 2 патенти України. Вони обговорювалися на 14 міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях. Об'єм представленої дисертації, одержані нові результати, документи, що підтверджують практичне значення, рівень наукових публікацій свідчать про

завершеність роботи в цілому і її важливість для науки й вітчизняної промисловості. Автореферат достатньо повно відображає зміст дисертації.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації і автореферату

1. Збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів осаджених шарів у разі заміни твердого катода на рідкий (підрозділ 3.2) не може однозначно підтвердити існування механізму електрохімічного фазоутворення через стадію переохолодженого стану, оскільки аналогічний ефект можливий і у випадку реалізації механізму вбудовування іонів у кристалічну решітку осаду.

2. Описуючи фазовий склад сплаву Вуда, автор помилково відносить до фаз «металеві елементи Bi, Pb, Sn і Cd» (стор. 72), плутаючи поняття елемента і фази (також стор. 100). Фазами можуть бути лише тверді розчини на основі цих елементів або їх сполук, і саме фази, а не елементи, в структурі сплаву можна ідентифікувати за допомогою використаного методу рентгенофазового аналізу. До того ж, до фазового складу сплаву включені три окисли, хоча про присутність кисню в хімічного складі сплаву автор попередньо не повідомляє (стор. 71).

3. Автор указує необхідною умовою утворення електронних сполук «значну відмінність валентності взаємодіючих металів» (стор. 93, 113). Але в електронних сполуках переважає металевий зв'язок, і на можливість їх утворення впливає кількість електронів атома, які беруть участь у зв'язуванні кристала як цілого, що лише умовно можна вважати «металевою валентністю». Різниця ж у валентності, яку має на увазі автор, має сенс тільки для іонного або ковалентного зв'язків. Також неможна погодитися з висновком автора про існування двох σ -фаз у структурі осаджених шарів Fe–Cr (стор. 121, 125). Відповідно до діаграми стану цієї системи σ -фаза FeCr стабільна в інтервалі температур 820–440°C, а потім вона розпадається на два твердих розчини на основі заліза з різним вмістом хрому. Саме тому автор спостерігає утворення як σ -фази, так і розчину Fe(Cr).

4. В цілому висвітлення результатів роботи в дисертації справляє гарне враження як своєю послідовністю, так і чіткістю викладення. Однак, у роботі присутні деякі неточності. Наприклад, міркування про те, що «коефіцієнт дифузії рідкого металу в кілька разів перевищує коефіцієнт дифузії металу у твердому стані в силу того, що атоми рідкого металу перебувають у збудженому стані» (стор. 70, 93), оскільки за використаних у роботі умов осадження можна казати не про збуджений стан атомів, а лише про збільшення

їх кінетичної енергії. Або припущення про те, що «уповільнення фазового перетворення $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$, викликане збільшенням об'єму метастабільної фази $\beta\text{-Co}$ внаслідок підвищення швидкості її утворення» (стор. 137), тому що описане уповільнення насправді пов'язане з пригніченням виділення стабільної фази за нерівноважних умов, а те, на що вказує автор, є вже наслідками цього процесу. Слід також зауважити щодо використання автором деяких термінів, невдалих або суперечливих з точки зору загальноприйнятої в матеріалознавстві термінології, а саме: «сплави у вигляді твердих розчинів заміщення та інтерметалідів» (стор. 72 та інші), «об'єднана рідка фаза» (стор. 112), «рідкі кластери атомів» (стор. 33, 78), «коефіцієнт дифузії рідкого металу» (стор. 70) тощо.

5. Серед зауважень щодо оформлення роботи слід указати на такі. В роботі бажано було б указати хімічний склад осаджуваних сплавів (розділ 4), що б полегшало аналіз отриманих результатів. Неточними є підписи до рис. 3.4, 3.5 і 3.6, що підтверджують багатофазну структуру шарів, отриманих при осадженні різних металів, методом рентгенофазного аналізу, оскільки зазначено, що це дифрактограми однофазних металів. Адгезійна міцність вимірюється в н/м^2 , а не в Кн/м (рис. 6.26).

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам

Зроблені зауваження не мають принципового характеру, який би стосувався суті дисертаційної роботи. В цілому можна заключити, що дисертантом отримані нові наукові результати, що дозволило вирішити важливе науково-технічне завдання, яке полягає у визначенні особливостей формування структури та текстури металів і сплавів у процесі їх електрокристалізації на твердому або рідкому катоді зі сплаву Вуда з метою отримання електрохімічних покриттів і фольг з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

На підставі вищесказаного можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Королячука Дмитра Георгійовича «Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу» відповідає всім вимогам п. 9, 11, 12, 13, 14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., зі змінами, затвердженими постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. і нормативними документами Міністерства освіти і науки

України, до актуальності, методичного рівня, змісту, наукової новизни, практичного значення, оформлення тощо, є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, а її автор Короляничук Дмитро Георгійович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент –

провідний науковий співробітник

відділу надпровідних магнітних систем (№2),

доктор технічних наук, професор



Олена Сухова

Підпис Олени Сухової підтверджую –

Вчений секретар Інституту транспортних
систем і технологій НАН України,

доктор фізико-математичних наук, с.н.с



Дмитро Редчиць