

Відгук офіційного опонента
на дисертаційну роботу Королянчука Дмитра Георгійовича

на тему: «Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

Актуальність теми досліджень. Електрохімічна кристалізація (або електрокристалізація) металів та сплавів відома вже майже два сторіччя і в даний час широко використовуються для одержання захисних та функціональних електрохімічних покриттів у оборонній та ракетно-космічній промисловості, машинобудуванні, приладобудуванні, енергетиці, електроніці, машинобудуванні та інших галузях техніки.

Найбільш актуальними є питання, які стосуються безпосередньо процесів фазоутворення електрохімічних покриттів. Вивченню процесів фазоутворення присвячено дуже багато робіт, однак в більшості випадків вони ґрунтовані на теоретичних ґрунтуваннях. Згідно з існуючими концепціями, електрохімічне фазоутворення металу або сплаву у водному розчині відбувається шляхом «вбудовування» в його кристалічну решітку іонів із водного розчину чи атомів, що утворюються на його поверхні. Проте ні одна із існуючих концепцій до теперішнього часу не отримала задовільного експериментального підтвердження. В той же час розуміння механізму процесу утворення нової фази при електрокристалізації металів та сплавів дасть змогу більш ґрунтовно підійти до отримання нових матеріалів у вигляді покриттів з потрібним комплексом властивостей.

Нещодавно був запропонований новий механізм електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану, згідно з яким при електрохімічному осадженні металу/сплаву у водному середовищі на твердий катод відбувається утворення сильно переохолодженої металевої рідини у вигляді безлічі рідких кластерів атомів, що виділяються лавиноподібно в різних місцях поблизу катода або зростаючого осаду, і надшвидке її затвердіння при температурі осадження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі матеріалознавства Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» у відповідності до плану НДР в рамках держбюджетних тем, що фінансувалися МОН України: «Явище фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану в процесі електрокристалізації та напрями

Вх. № 37-05/19
27.05.2024р.

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 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.).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечується: застосуванням сучасних методів дослідження та комп'ютерної техніки при одержанні та обробці результатів; обсягом експериментів.

Наукова новизна.

1. Вперше встановлено, що швидкість електрокристалізації металів/сплавів збільшується на рідкому катоді у порівнянні з твердим однакового хімічного складу. Одержаний результат дозволив з'ясувати, що швидкість реакції електрохімічного відновлення металевих іонів збільшується в силу ідентичності агрегатного стану матеріалу катода й електроосаджуваного металу/сплаву, принаймні, на початковому етапі електрохімічного фазоутворення.

2. Вперше встановлено ефекти інтенсифікації процесу формування інтерметалідів та виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при електрокристалізації металів/сплавів на рідкому катоді у порівнянні з твердим однакового хімічного складу. Одержаний результат дозволив підтвердити, що метали або сплави, які електрокристалізуються, проходять стадію переохолодженого рідкого стану, принаймні, на початковому етапі свого фазоутворення.

3. Вперше встановлено, що при уповільненні поліморфного перетворення в процесі електрокристалізації металу/сплаву відбувається інтенсивне формування текстури його метастабільної модифікації з одночасним пригніченням розвитку текстури стабільної модифікації. Одержаний результат дозволив підтвердити електрокристалізацію поліморфного металу/сплаву з переохолодженого рідкого стану як послідовне проходження ним метастабільних модифікацій і формування на останній стадії фазоутворення модифікації, стійкої за умов осадження.

4. Вперше встановлено ефект зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід/електродний матеріал при застосуванні в якості струмопідводу мідної або нікелевої фольги з розгалуженою морфологією поверхні. Одержаний результат дозволив практично застосувати

розроблюваний механізм електрохімічного фазоутворення металів та сплавів для одержання розгалуженої морфології поверхні металевої фольги за рахунок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

5. Вперше встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металевої фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу. Одержаний результат дозволив практично довести достовірність розроблюваного механізму електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Практичне значення результатів роботи. Отримано патент України на електроліт для осадження сплаву нікель-фосфор. Розроблений електроліт дозволив одержувати покриття з поліпшеними механічними та хімічними властивостями за рахунок формування аморфної структури затверділої металевої рідини в процесі електроосадження сплавів.

Покриття, отримані з даного електроліту, впроваджені в практику діяльності ТОВ «Науковий парк «Центр трансферу технологій цивільного захисту» (м. Київ), при розробці пожежної техніки спеціального призначення – в обладнанні, яке працює в корозійно-активних середовищах (довідка від 26.04.2022 р.).

На підставі виявлених особливостей структуроутворення розроблено електроліт для осадження срібних покриттів, новизна якого підтверджена патентом України. З даного малотоксичного електроліту з високою швидкістю осадження без примусового перемішування та прокачування розчину при кімнатній температурі можливе одержання блискучих покриттів сріблом.

Результати дисертаційної роботи також впроваджені у навчальний процес кафедри матеріалознавства Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (акт впровадження від 04.12.2023 р.).

Аналіз основного змісту та повнота викладених положень. Дисертація написана державною мовою. За текстом роботи є посилання на всі літературні джерела. Дисертація являє собою завершену науково-дослідну роботу, структура, обсяг та зміст відповідають встановленим вимогам.

Оцінка публікацій автора. За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, із них 5 статей у виданнях, що входять до

наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (з квантилем Q3), 5 статей – у фахових виданнях України, 2 патенти України.

Оцінка структури і обсягу роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків. Обсяг дисертації складає 186 сторінок, у тому числі 52 рисунка та 50 таблиць. Список використаних джерел містить 142 найменування (по всіх розділах), а основний текст дисертації складає 120 сторінок.

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, сформульована мета роботи, викладені наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, а також представлені дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** проаналізовано літературні дані щодо механізму утворення електрокристалізованих металів, формування структури, текстури та субструктури електрохімічних покриттів під дією різних факторів. Сформульовані задачі дослідження.

У **другому розділі** розглянуті дані щодо матеріалів та методів дослідження. Наведено методики проведення досліджень.

Третій розділ присвячений вивченню кінетики електрокристалізації металів і сплавів та виявленню особливостей фазоутворення металів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу. Встановлено збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуваних металів і сплавів при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

Виявлено ефект інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на межі розділу металевий катод / метал, що електрокристалізується, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу

Четвертий розділ присвячений вивченню особливостей фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення та у вигляді інтерметалідів на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу. Виявлено ефект формування інтерметалідів між елементами твердого металевого катода й елементом-розчинником сплаву, електроосаджуемого у вигляді твердого розчину заміщення. Встановлено ефект формування інтерметалідів як між елементами осаджуемого сплаву, так і між елементами твердого металевого катода і сплаву, електроосаджуемого у вигляді інтерметалічних сполук

П'ятий розділ присвячений вивченню особливостей текстуроутворення поліморфного металу при уповільненні фазового перетворення у процесі електрокристалізації. На підставі результатів текстурного аналізу електроосадженого кобальту як модельного металу

встановлено, що при вповільненні процесу поліморфного перетворення в електроосаджуємому металі формування текстури метастабільної модифікації інтенсифікується, а розвиток текстури стабільної модифікації – пригнічується. Отриманий результат є черговим доказом існування механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Шостий розділ присвячено практичному використанню виявлених особливостей фазоутворення для отримання електрохімічних покриттів та фольг з поліпшеними властивостями.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності.

За результатами вивчення дисертаційної роботи, використаних джерел та посилань на них в тексті порушень академічної доброчесності не виявлено. Офіційна перевірка на плагіат показала, що схожість складає 8,07%.

Зауваження по дисертаційній роботі та автореферату.

Незважаючи на загальне позитивне враження від роботи, є декілька зауважень:

1. В розділі 2 приводиться деяка загальновідома інформація, наприклад, принцип роботи електронного мікроскопу тощо. Цим можна було б знехтувати.
2. Загальновідомим є те, що більш електронегативні метали витісняють із водних розчинів більш електропозитивні метали (контактне виділення). Чи не буде відбуватись при осадженні міді контактного виділення її на сплаві Вуда?
3. Робота містить деякі суто електрохімічні дані (наприклад, «Рисунок 6.3 – Залежність виходу за струмом покриттів нікель-фосфор від густини струму при температурі електроліту 50°C» та «Рисунок 6.10 – Залежність виходу за струмом нікель-кобальтових покриттів від густини струму при температурі електроліту 50°C»).
4. В анотації автореферату, що наведена англійською, є два однакових речення.
5. Хімічний склад сплаву Вуда в дисертаційній роботі згадується три рази. Достатньо було б одного.
6. У роботі (розділ 3) наводяться дані по константам швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів металів і сплавів. Згідно рівнянню Арреніуса, константи залежать від температури – абсолютної температури (у градусах Кельвіна). В дисертації використовуються значення температур у градусах Цельсія. Коректніше було б давати значення температур саме у градусах Кельвіна, або дублювати.

7. У п. 3.8 інтерметалід CoSn_2 не позначено типом кристалічної решітки, на відміну від інших складових границі розділу твердий катод зі сплаву Вуда / електрокристалізований кобальт.
8. Незрозуміло, чому у розділі 5 у якості поліморфного металу було обрано кобальт, а не залізо або марганець.
9. У розділі 6 на графіках залежності фізико-механічних властивостей від умов електроосадження відсутні довірчі інтервали.
10. Для покриттів, крім фотографій морфології поверхні, доцільно було б надати дані по шорсткості та безпосередньо – профілографи. Ця інформація наочно продемонструвала б зміну профілю поверхні покриттів в залежності від умов одержання.

Загальний висновок по дисертаційній роботі.

Вважаю, що вказані недоліки не мають принципового характеру, та не впливають на загальну якість роботи, а дисертація Королянчука Дмитра Георгійовича «Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу» є завершеним науковим дослідженням, в якому розв'язана актуальна науково-технічна задача з установлення механізму формування фаз металів та сплавів при їх електрокристалізації та виявлення взаємозв'язку між структурою покриттів та їх властивостями.

Наукова і практична цінність розробок, новизна рішень і значимість висновків дають підставу вважати, що дисертація Королянчука Д.Г. відповідає сучасному рівню вимог, що ставляться до кандидатських дисертацій. Логічна цілісність матеріалу та його зміст дозволяють зробити висновок, що дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство. Дисертація Королянчука Д.Г. «Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу» відповідає спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство, положенню про «Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань» з урахуванням змін за п. 1, затверджених Постановою Кабінету Міністрів України від 19 травня 2023 р. № 502 «Про внесення змін до деяких постанов Кабінету Міністрів України з питань підготовки та атестації здобувачів наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеню кандидата технічних наук.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри матеріалознавства
та обробки матеріалів ННІ ПДАБА

Володимир ВОЛЧУК

*Директор закладу
Каращенко Вікторія
Лесюк Ірина*