

До спеціалізованої вченої ради Д 64.832.04  
при Харківському національному технічному  
університеті сільського господарства  
імені Петра Василенка

### ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Субботіної Валерії Валеріївни**  
«Формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах  
методом мікродугового оксидування», яка представлена на здобуття  
наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство  
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

**Актуальність обраної теми дисертації.** Дисертаційна робота Субботіної Валерії Валеріївни присвячена пошуку шляхів вирішення актуальної науково-прикладної проблеми в галузі матеріалознавства, яка пов'язана зі створенням науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів для вентиляльних металів та сплавів на їх основі методом мікродугового оксидування.

Робота виконана авторкою в національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри «Матеріалознавство» і є складовою частиною госпдоговірних (№ 20348 «Формування зносостійких антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробах бензонасосів автомобілів» (2006 – 2008 р.); № 20029 «Підвищення роботоздатності торцевого ущільнювача водяного насоса двигуна 6ТД-2Е» (2010 – 2012, 2013 – 2017 р.р.)) і держбюджетних (ДР 0113U000424), (ДР 0112U000402), (ДР 0115U000508), (ДР 0117U004970), (ДР 0117U004880) тем, що засвідчує *актуальність* тематики даного дослідження.

Мікродугове оксидування (МДО) є продовженням методу анодування. Головною відмінністю МДО є використання енергії електричних мікророзрядів, які хаотично мігрують на поверхні оброблюваних виробів і утворюють термічний і плазмохімічний вплив на поверхню. Мікродугове оксидування дозволяє отримувати на вентиляльних металах, таких як алюміній, титан і магній, і їх сплавах, багатофункціональні покриття з унікальним комплексом властивостей (зносостійкі, корозійностійкі, теплостійкі та інші). Умови електролізу впливають на фазовий склад покриття і, як наслідок, на їхні властивості.

На сьогодні в технології мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів не має узагальнюючих закономірностей, які уможлилювали б вибір режимів оксидування з формуванням на оброблюваній поверхні оксидного шару з високими рівнями зносостійкості, теплостійкості, корозійностійкості та діелектричних характеристик.

Значний внесок у теоретичне та практичне вирішення поставленої задачі по підвищенню експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів на основі алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів методом мікродугового оксидування, авторка зробила завдяки правильно обраній темі дослідження, яка і визначила її *актуальність*.

### **Аналіз змісту дисертаційної роботи**

Матеріали дисертаційної роботи Субботіної В.В. викладено у анотації, вступі, 7 розділах, загальних висновках, переліку використаних джерел та 6 додатках. Повний обсяг дисертаційної роботи викладено на 336 сторінках, у тому числі 6 додатків на 7 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації становить 301 сторінку, 151 рисунок і 38 таблиць. Список використаних джерел нараховує 245 найменувань на 28 сторінках.

Науковий та методичний рівні викладання дисертації відповідають вимогам Міністерства освіти та науки України. Назва дисертації відображає її зміст.

У вступі роботи обґрунтована актуальність проблеми, сформульовані мета та завдання досліджень, наведені основні отримані авторкою результати, визначені практична їх значимість і новизна.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено огляду науково-технічної літератури за темою дисертації і надано аналіз стану питання. Узагальнення результатів відомих вітчизняних та закордонних досліджень дозволило визначити, що мікродугове оксидування є різновидом мікроплазмових процесів, протікання яких характеризується рядом факторів, що є взаємно пов'язаними. Серед них можна виділити: напруженість електричного поля, густина струму, перерозподіл анодно-катодної поляризації, електроопір покриття і електроліту, склад електроліту, температурний режим процесу. Реалізація необхідного співвідношення параметрів МДО визначає режим процесу і характеристики покриттів, що формуються на металах вентильної групи. На підставі результатів аналізу можна зазначити, що не зважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженням МДО-процесу, в літературі недостатньо даних про вплив режимів формування і складу електроліту на експлуатаційні властивості покриттів, тому проблема визначення основних закономірностей формування функціональних покриттів при МДО-обробці алюмінію, титану, магнію і їх сплавів залишається недостатньо дослідженою.

У другому розділі дисертаційної роботи наведена схема і характеристики установки для реалізації МДО-процесу, описані матеріали досліджень, викладені застосовані методики проведення експериментів і дослідження властивостей покриттів. Також наведені складові електролітів для алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів. Обґрунтовано вибір досліджених сплавів, які за вмістом основних елементів охоплюють широкий клас матеріалів: чистий алюміній і низьколеговані – А99, АД1, АВ; деформовні алюмінієві сплави –

АМг3, АМг6, Д16, АК4, АК6, В95; ливарні алюмінієві сплави – АЛ2, АЛ25, АЛ9; магнієвий сплав – МА5; титанові сплави – ВТ3-1, ПТ-3В.

**У третьому розділі** встановлено закономірності впливу технологічних умов електролізу на кінетику роста покриттів і можливості фазово-структурної інженерії для різних алюмінієвих сплавів. Дослідження покриттів дозволило виявити шарувату будову покриттів. Визначено, що густина струму впливає, як на швидкість росту покриття, так і на фазовий склад у ньому. Аналіз отриманих результатів вказує на те, що склад електроліту впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту силікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в розчині. Виявлена багатостадійність фазоутворення в процесі формування покриття. На початковій стадії окислення фазоутворення починається з появою фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , наступні стадії залежать від складу електроліту. Показано, що формування  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунду) фази стимулюється при великій тривалості процесу, коли збільшується товщина діелектричного шару й потужність мікророзрядів. Властивості покриттів, зокрема їхня твердість, залежать від фазового складу. Збільшення кількості  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводить до підвищення твердості покриттів.

Дослідження кінетики формування і структуроутворення МДО-покриттів дозволило визначити умови електролізу, що забезпечать створення покриттів із заданими властивостями.

**У четвертому розділі** наведено результати дослідження покриттів на різних промислових алюмінієвих і модельних сплавах, легованих Cu, V, Zn.

Змінювати фазовий склад і управляти поліморфними перетвореннями на основі оксиду алюмінію можливо не тільки за рахунок змін умов електролізу, а й шляхом зміни складу сплавів.

Встановлено, що покриття мають кристалічну будову, фазовий склад покриттів складається з оксидів алюмінію  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а також муліту ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), які забезпечують твердість ( $\text{HV} > 10000$  МПа) поверхневого шару. Досліджено, що механізм формування фазового складу покриття необхідно пов'язувати зі стабілізацією і дестабілізацією фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Тому, для досягнення високої твердості необхідно вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що забезпечує утворення фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

**У п'ятому розділі** розглянуто результати досліджень оксидних покриттів на магнієвому сплаві МА5. В роботі встановлено, що в результаті МДО-обробки формуються керамічні покриття, які містять наступні фази: оксид магнію MgO, шпінель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , сполуки  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  і  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Фазовий склад покриттів визначається складом електроліту.

Використані в роботі умови електролізу забезпечують високу твердість покриттів, яка дорівнює 1500–7300 МПа, а також високу корозійну стійкість. Найбільші твердість 7300 МПа і стійкість до корозії властива покриттям, отриманим в комплексному електроліті (2.5 г/л NaOH, 3 г/л  $\text{NaAlO}_2$ , 3 г/л  $(\text{NaPO}_3)_6$ , 1.5 г/л NaF), фазовий склад яких включає кристаліти 3-х фаз: MgO,

$MgAl_2O_4$  і  $Mg_3(PO_4)_2$ . Наявність у покритті поряд з  $MgO$  додаткових фаз збільшує захисні властивості покриття.

**У шостому розділі** було досліджено вплив складу електроліту, густини струму і часу протікання процесу мікродугового оксидування на фазово-структурний стан і властивості покриттів, сформованих при анодно-катодному процесі на титанових сплавах.

Встановлено, що процес МДО в режимі мікродугових розрядів стійко реалізується на титанових сплавах ВТЗ-1 і ПТ-3В в лужному (KOH) електроліті з добавками алюмінату натрію ( $NaAlO_2$ ) і рідкого скла ( $Na_2SiO_3$ ). Це дозволяє одержувати покриття товщиною до 250 мкм, твердістю (10–12 ГПа) і антифрикційністю ( $f < 0,01$ ), фазовий склад покриттів складається з рутилу, титанату алюмінію і муліту. Результати роботи свідчать про перспективність використання методу МДО для формування зносостійких і антифрикційних покриттів на титанових сплавах. Керування процесами фазоутворення покриттів шляхом оптимізації умов електролізу дозволяє формувати покриття на титанових сплавах із заданими властивостями.

**Сьомий розділ.** Досліджені в роботі закономірності фазо- і структуроутворення та властивостей отриманих МДО-покриттів дозволяють рекомендувати умови обробки виробів машинобудування з різних типів Al, Mg та Ti сплавів з метою підвищення їх службових властивостей.

Виявлена тенденція зниження корозійної стійкості на алюмінієвих сплавах при формуванні гетерофазної структури ( $\gamma-Al_2O_3$  та  $\alpha-Al_2O_3$ ).

Встановлено, що захисні властивості покриття на магнієвих сплавах залежать від фазового складу. Наявність в покритті шпінелі  $MgAl_2O_4$  поряд з  $MgO$  збільшує захисні властивості таких покриттів.

Встановлено, що використання МДО-технології дозволяє створювати носії гетерогенних каталізаторів на основі оксидів алюмінію та титану. За результатами роботи коефіцієнт очищення від оксидів азоту складає  $> 90\%$ .

Встановлена залежність пробивної напруги і електричної міцності від товщини покриття, що можна використовувати у розрахунку часу та параметрів обробки для досягнення необхідних діелектричних властивостей при створенні ізоляційних покриттів.

Оцінені трибологічні характеристики покриттів за величиною коефіцієнта тертя. Оксидні покриття мають високий рівень антифрикційних властивостей у всьому діапазоні навантажень, та перевершують за результатами випробувань хромові покриття.

Досліджені в роботі закономірності фазо-і структуроутворення та властивостей отриманих МДО-покриттів дозволяють рекомендувати умови обробки виробів машинобудування виготовлених з різних типів Al, Mg та Ti сплавів з метою підвищення їх службових властивостей.

## Оцінка обґрунтованості наукових положень дисертації, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна

Аналіз наукових методів та підходів, які використовує автор для вирішення поставленої задачі, дозволяє зробити висновок, що результати у достатній мірі підтверджені теоретично й експериментально, це свідчить про їх *достовірність*.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів підтверджується також апробацією роботи на декількох науково-технічних конференціях з проблематики теми дисертації. Вищезазначене дає підстави вважати наукові положення, висновки та рекомендації, що розроблені дисертантом, достатньо *обґрунтованими і достовірними*.

У дисертації для досягнення поставленої мети, яка полягає в розвитку та застосуванні науково-технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування (МДО), вирішено ряд питань. Наукова новизна роботи полягає в наступному:

*Вперше:*

- запропоновано фазово-структурний підхід для оптимізації технології формування багатофункціональних покриттів, отриманих мікродуговим оксидуванням на різних типах алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Показано, що за рахунок зміни умов електролізу можливо формувати покриття з заданим фазовим складом та структурою, які визначають його властивості;

- запропоновані наукові основи підбору легуючих елементів (Cu, Zn, V) та їх концентрації (Cu – 4-5 %; Zn – 2 %, V – 2 %), при яких досягається вміст фази  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> більше 60%, що забезпечує досягнення твердості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах на рівні 16000 – 18000 МПа;

- запропонована модель  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, яка заснована на процесах упорядкування катіонів Al в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм поліморфного перетворення  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який пов'язаний зі стабільністю фази  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено вплив легуючих елементів (Zn, V), що стабілізують фазу  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та з'ясовано дестабілізуюча роль легування міддю;

- встановлена зміна фазового складу покриття в процесі його формування, що обумовлено багатостадійністю фазоутворення завдяки зростанню потужності мікродугових розрядів зі зміною товщини покриття. Це призводить до впливу товщини покриття на його властивості;

- з'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. Доведено, що збільшення відносного вмісту мулітової і аморфної фази підвищує, а фази  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшує корозійну стійкість. Встановлені параметри електролізу алюмінієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів при одночасному досягненні твердості на рівні 13000-14000 МПа;

– встановлено умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів. Доведено, що збільшення вмісту шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок з вмістом алюмінію, призводить до підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах. Це пов'язано з підвищенням питомого об'єму покриття і виникненням стискаючих макронапружень, що сприяє формуванню більш щільного покриття;

– встановлено умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю та низьким коефіцієнтом тертя. Формування гетерофазного покриття, яке містить рутіл  $TiO_2$ , титанат алюмінію  $Al_2TiO_5$  і муліт  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  забезпечує високу твердість (12000 МПа) та антифрикційність ( $f < 0,01$ );

– доведено ефективність використання МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах в якості носіїв гетерогенних платинових каталізаторів. Розроблено умови електролізу, які дозволяють отримати покриття з розвинутою морфологією поверхні, та досягти коефіцієнту очищення від оксидів азоту 92% та 80% для каталізаторів типу «Pt-МДО-покриття» на титановому та алюмінієвому сплавах відповідно.

*Удосконалено:*

– на основі комплексних досліджень отримані підходи вибору технологічних умов електролізу, що дозволяють формувати необхідний фазово-структурний стан покриттів, який забезпечить потрібні службові властивості виробів.

*Отримав подальший розвиток* науково обґрунтований комплексний підхід, який базується на використанні теоретичних та експериментальних результатів та дає можливість прогнозувати фазо- і структуроутворення та властивості покриттів, що дозволило отримати та узагальнити шляхи підвищення експлуатаційних властивостей виробів з МДО-покриттями.

### **Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики**

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. У дисертації приведені дослідження по формуванню багатофункціональних покриттів методом МДО, які можна рекомендувати для використання у науково-дослідній роботі та у практичній діяльності підприємств, а саме:

1. Запропоновані основи оптимізації технології формування МДО покриттів, що було практично апробовано та призвело до значного підвищення експлуатаційних характеристик екологічно чистих підшипників ковзання гідротурбін.

2. Запропоновані методи формування покриттів із заданими характеристиками, що дозволило збільшити корозійну стійкість, зменшити знос в умовах тертя, підвищити ресурс роботи деталей для різних виробів машинобудування.

3. Визначені умови створення електроізоляційних покриттів. Надані рекомендації щодо оптимальних технологічних процесів.

4. Запропоновані методи утворення гетерогенних платинових каталізаторів на носіях з МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах.

5. Створена і реалізована комплексна методологія вивчення властивостей покриттів, що дозволило впровадити технології на підприємствах України (підтверджено актами впровадженень).

Результати дисертації впроваджено у технологічні процеси АТ «Турбоатом», ДП «Завод ім. В.О. Малишева», ТОВ «Науково-технічний та виробничий комплекс «Енергосталь», приватного науково-технічного підприємства «Надія» та ФОП Денисов Д.І.

### **Повнота викладення основних результатів дисертації**

Наукові положення, висновки дисертаційної роботи повною мірою висвітлено в опублікованих наукових працях здобувача. У цілому за результатами наукових досліджень автора опубліковано 47 наукових праць, в тому числі: 24 статті в спеціалізованих наукових виданнях України (з них включені до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS 15) і 1 стаття у закордонному виданні; 22 тези доповідей на міжнародних конференціях. Таким чином, можна стверджувати, що наукові результати дисертації Субботіної В.В. викладено у наукових працях повністю у відповідності до вимог МОН України.

### **Зауваження по дисертаційній роботі**

Відзначаючи хороший рівень роботи, наукове та прикладне значення результатів доцільно зробити деякі зауваження:

1. Не зрозуміло, чому в розділі 5 особливості формування МДО-покриттів на магнієвих сплавах досліджували тільки для сплаву МА5?

2. Не всі розглянуті в дисертаційній роботі покриття досліджені авторкою на пористість.

3. Нажаль, в роботі відсутні відомості про захисні властивості покриттів на титанових сплавах.

4. В роботі не розглянуті питання «живучості» електроліту.

5. Не зовсім зрозуміло, чим обумовлено зниження інтенсифікації поліморфного перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в МДО-покритті при подальшому підвищенні частки міді (>4%) у металі основи?

6. На мою думку, авторкою необхідно було б привести більший перелік деталей та показати ефективність їхньої обробки методом мікродугового оксидування.

7. В тексті дисертаційної роботи зустрічаються: пропущена нумерація рисунків (наприклад, після рис. 4.16 іде слідом рис. 4.18), не зовсім вдалі вирази, друкарські помилки та повтори, на які вказано дисертанту.

Водночас, зроблені зауваження не є запереченням завершеності роботи і не зменшують її теоретичної та практичної цінності, а також не викликають

сумніву у достовірності її наукових положень, висновків і практичних рекомендацій.

### Загальний висновок

У дисертаційній роботі Субботіної Валерії Валеріївни «Формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування» присутні всі елементи пошуку - від теоретичних та лабораторних досліджень до впровадження у виробництво, що спільно може бути охарактеризовано як успішне розв'язання важливої науково-практичної задачі, пов'язаної з розвитком та застосуванням науково-технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування.

Автореферат відповідає змісту дисертаційної роботи і дає повне представлення з об'єму і суті виконаних досліджень.

Оцінюючи представлену роботу у цілому, вважаю, що вона є завершеним науковим дослідженням, яке за вмістом, рівнем виконання, новизною отриманих наукових результатів, висновків та рекомендацій, їх достовірністю та практичною значимістю повністю відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – «Матеріалознавство» та вимогам п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 зі змінами, щодо докторських дисертацій, а її авторка, Субботіна Валерія Валеріївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за означеною спеціальністю.

Офіційний опонент:

Доцент кафедри технології матеріалів  
Харківського національного технічного університету  
сільського господарства імені Петра Василенка  
доктор технічних наук, доцент

О.Ю. Ключко

Підпис доц. Ключко О.Ю. засвідчую

