

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Субботіної Валерії Валеріївни**  
«Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом  
мікродугового оксидування», яка подається до захисту 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 вирішенню  
важливої науково-технічної проблеми, пов'язаної зі створенням науково-технологічних  
основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на  
їх основі методом мікродугового оксидування.

Дисертаційне дослідження є складовою частиною госпдоговірних та  
держбюджетних тем: госпдоговірна тема № 20348 «Формування зносостійких  
антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробках бензонасосів автомобілів» (2006 –  
2008 р.); госпдоговірна тема № 20029 «Підвищення роботоздатності торцювого  
ущільнювача водяного насоса двигуна 6ТД-2Е» - зміцнення робочої поверхні шайб  
(деталь 459МЕ.21.150) методом мікродугового оксидування (2010 – 2012, 2013 – 2017 р.);  
держбюджетна тема М 2019 «Дослідження еволюції структурно-фазового стану  
багатокомпонентних композиційних матеріалів та покриттів при зовнішньому впливі»  
(2013 – 2015 рр., номер держреєстрації № ГР 0113U000424); держбюджетна тема М  
2018/20 «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокompозитних покриттів і  
модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними  
функціональними властивостями» (2014–2017 рр., номер держреєстрації № ГР  
0112U000402); держбюджетна тема М 2020 «Розроблення матеріалознавчих основ  
створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями»  
(2015 – 2017 рр., номер держреєстрації № ГР 0115U000508); держбюджетна тема М1210  
«Підвищення характеристик виробів військового призначення шляхом аналізу та синтезу  
властивостей матеріалів на основі мікроструктурних досліджень» (2016 – 2018 рр., номер  
держреєстрації № ГР0117U004970); держбюджетна тема М1209 «Забезпечення високих  
технічних характеристик машин військового та цивільного призначення на основі  
дослідження міцності складнопрофільних деталей» (2017 – 2018 рр., № ГР0117U004880).

Науково-дослідні роботи, що виконувались у межах вказаних наукових тем, є  
свідченням затребуваності науково-дослідних робіт з даного напрямку, і, відповідно,  
вказують на актуальність дисертаційного дослідження.

Дисертантка Субботіна В. В. показала, що на сьогодні залишаються нез'ясованими  
багато питань, щодо впливу складу оброблюваних матеріалів, складу електроліту,  
технологічних факторів на процеси структуро- і фазоутворення та отримані властивості  
при МДО обробці, рішення яких дозволить прискорити практичне впровадження.

Здобувачка Субботіна В. В. обґрунтувала, що багатофункціональність МДО-  
покриттів полягає в наявності широкого комплексу властивостей необхідного  
призначення: висока твердість, зносостійкість, корозійностійкість, електроізоляційність,  
теплостійкість, зниження коефіцієнту тертя ковзання та інші прикладні властивості, які  
можливо цілеспрямовано отримувати дослідивши вплив умов їх досягнення. Це зумовить



можливість поширення їх використання в машинобудуванні, нафтогазовидобувної промисловості, в приладобудуванні, радіоелектроніці, авіаційній, космічній, медичній та інших галузях.

Авторка узагальнила, що результати досліджень можуть бути застосовані в сучасному виробництві при виготовленні високонадійних вузлів і виробів для військової техніки, для створення набірних пластин бронезилетів, що сприятиме підвищенню обороноздатності України.

Тому дисертаційна робота, яка спрямована на створення науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування є важливою і актуальною.

Наведені обставини стали підґрунтям для формулювання дисертанткою Субботіною В. В. актуальної науково-технічної проблеми, вирішення якої відкриває шляхи одержання високоефективних покриттів на вентильних металах та сплавах.

Представлені факти характеризують тему рецензованої дисертації як *актуальну*, та підтверджують її відповідність вимогам за ознакою «актуальність обраної теми дисертації».

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

Обґрунтованість наукових положень дисертаційного дослідження Субботіною В. В., їх переконливість, ґрунтовність висновків та рекомендацій, виконаних за результатами роботи, обумовлені використанням для їх одержання великої кількості різнопланових методів досліджень та сучасного експериментального обладнання.

Серед них використовувався системний підхід до аналітичних та експериментальних напрямів досліджень на основі аналізу й узагальнення виконаних розробок з використання матеріалів і технологічних процесів, спрямованих на підвищення експлуатаційної стійкості виробів з вентильних металів і сплавів на їх основі, що працюють в складних умовах експлуатації.

Значну частину роботи авторка присвятила комплексним експериментальним дослідженням умов електролізу, які забезпечують формування якісних покриттів в режимі мікродугових розрядів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах, впливу легуючих елементів на фазово-структурний стан МДО-покриттів, що формуються на сплавах на основі алюмінію, закономірностям формування товщини, фазового складу і властивостей покриттів в залежності від умов електролізу (склад електроліту, густина струму, тривалість обробки), виявленню особливостей поліморфного перетворення фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , впливу фазового стану покриттів на зносостійкість, твердість, антифрикційність, корозійностійкість та діелектричні властивості, встановленню можливості застосування МДО-покриттів та розробці рекомендацій з використання технології мікродугового оксидування для виробництва носіїв гетерогенних каталізаторів.

Результати досліджень дозволили дисертантці Субботіній В. В. розробити єдиний підхід до створення оксидних покриттів методом МДО, обґрунтувати закономірності формування покриттів і зв'язок з фізико-механічними властивостями.

Різнобічні дослідження авторка дисертації виконувала на основі фундаментальних положень матеріалознавства, фізичного металознавства та термічної обробки металів. Лабораторні дослідження та промислові випробування виконано на сучасному устаткуванні та вимірювальному обладнанні. В роботі використовувались сучасні методи досліджень, а саме: дослідження структури та властивостей покриттів здійснювали методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу, методами вимірювання мікротвердості, товщини, адгезії,



стандартними методами оцінки корозійної стійкості, електричної міцності та пористості, методами дослідження трибологічних, електрохімічних та каталітичних властивостей.

Достовірність одержаних у дисертаційній роботі результатів, положень, висновків і рекомендацій підтверджено співпаданням результатів, отриманих різними експериментальними методами, застосуванням сучасного високоточного експериментального обладнання, а також апробацією результатів досліджень в умовах виробництва, про що свідчить затверджена технічна документація, яку наведено у «Додатках» до дисертації.

Результати всебічних досліджень, що отримані авторкою з використанням перелічених методів, надали надійну і взаємоузгоджену інформацію про особливості структуроутворення та комплекс властивостей високоефективних покриттів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах, одержаних за розробленими технологіями, відпрацьованими в процесі виконання дисертації.

Обґрунтовані положення і висновки рецензованої роботи не вступають у протиріччя з фундаментальними основами матеріалознавства, металознавства та термічної обробки металів.

Вирішення поставленої науково-технічної проблеми дозволило Субботіній В. В. одержати низку нових результатів, що являть собою наукову новизну дисертації. Вважаю за необхідне наголосити на найважливіших положеннях:

*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'язано зі стабільністю фази  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено вплив легуючих елементів (Zn, V), які 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 приводить 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.

– встановлені умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів. Доведено, що збільшення вмісту шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, які містять алюміній, 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.



– встановлені 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 ( $f < 0,01$ ).

– доведена ефективність використання МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах в якості носіїв гетерогенних платинових каталізаторів. Розроблені 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 сплаві 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.

З моєї точки зору, наведені наукові результати позитивно характеризують напрацювання дисертантки Субботіної В. В. і свідчать про вагомість одержаних результатів та узагальнень, що дозволило авторці розробити науково-технологічні основи формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах і сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування.

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

Наукова та практична значимість дисертації Субботіної В. В. полягає в тому, що авторка на основі комплексних і різносторонніх досліджень розробила технологію одержання керамікоподібних оксидних покриттів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах в лужно-силікатному електроліті. Розроблена технологія дозволяє отримувати покриття товщиною 250 – 300 мкм в анодно-катодному режимі, що мають високу адгезію до основи.

Авторкою встановлено кінетику росту покриття та механізм фазоутворення в процесі оксидування при різних умовах електролізу. Кінетика росту товщини підлягає лінійній залежності; фазоутворення починається з електрохімічного окислення і появи  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $MgO$  та  $TiO_2$  фаз відповідно на  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Ti$  – сплавах з подальшим протіканням поліморфних і термохімічних перетворень.

Дисертанткою запропоновано механізм поліморфного перетворення  $\gamma$ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - $Al_2O_3$ . Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм перетворення, який пов'язаний зі стабілізацією і дестабілізацією фази  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Окрім цього була запропоновано модель  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, яка базується на упорядкуванні катіонів підґратки в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Для досягнення високої твердості слід вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , що забезпечує утворення фази  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (корунд). У зв'язку з цим виявлено, що катіони  $Cu^{2+}$  сприяють дестабілізації фази  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , а катіони  $Zn^{2+}$  і  $V^{5+}$  призводять до стабілізації фази  $\gamma$ - $Al_2O_3$  при утриманні 3 %.

Важливим результатом при виконанні дисертації Субботіної В. В. було одержання оптимальних умов електролізу магнієвих сплавів, які забезпечили суттєве підвищення захисних властивостей та твердості. Дисертантка показала, що наявність в покритті



шпінелі  $MgAl_2O_4$  поряд з  $MgO$  збільшує захисні властивості за рахунок збільшення питомого обсягу покриття.

Авторка отримала оптимізовані умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю. Формування покриття, яке містить титанат алюмінію  $Al_2TiO_5$  і муліт  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  забезпечує високу твердість (12000 МПа), що дозволяє знизити коефіцієнт сухого тертя до  $f = 0,01$ .

Не менш важливими є встановлені здобувачкою технологічні параметри МДО-процесу, які суттєво впливають на кінетику формування товщини, на фазово-структурний стан та властивості покриттів. Такими параметрами є: склад електроліту, густина струму, тривалість обробки і хімічний склад оброблюваного матеріалу.

Дисертанткою встановлена кореляція між фазово-структурним складом покриттів і властивостями (твердість, корозійна стійкість, антифрикційність, пористість, електричні властивості) різних сплавів при різних умовах електролізу, що дозволяє отримати покриття з наперед заданими властивостями. Отримані дані дозволили авторці з високою точністю оцінювати і прогнозувати вплив різних чинників на рівень властивостей робочого шару і експлуатаційну стійкість виробу в цілому, корегувати структуроутворенням і технологічним процесом одержання покриттів.

Здобувачка Субботін В. В. показала, що результати роботи можуть бути використані при розробці та створенні каталізаторів системи «Pt-МДО-покриття» на титанових та алюмінієвих сплавах. Велика розвиненість поверхні покриттів і фазовий склад ( $\gamma-Al_2O_3$  чи  $TiO_2$ ) є ефективним носієм для активного компонента. За результатами роботи коефіцієнт очищення від оксидів азоту складає  $> 90\%$ .

Одержані авторкою результати прогнозувати і обґрунтувати параметри технологічного виробництва та відновлення виробів при експлуатації.

Слід також зазначити, що важливим практичним напрацюванням дисертантки є результати впровадження розробок у виробництво. 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. Окрім цього отримані методики дослідження впроваджено у навчальний процес НТУ «ХП».

Викладені вище факти переконливо свідчать про високу наукову та практичну значимість виконаного здобувачкою Субботіною В. В. дисертаційного дослідження.

З мого погляду різнобічні дослідження, наукові та прикладні результати яких наведено у дисертації, відрізняються системністю, коректністю та обґрунтованістю накопиченого фактажу, який отримано із застосуванням сучасних методів досліджень та обладнання, і підтверджених практичною апробацією в умовах промислового виробництва.

### **Повнота викладу основних результатів дисертації**

Основні результати рецензованої дисертаційної роботи Субботіної В. В. опубліковані у 47 наукових працях, у тому числі 24 статті у наукових фахових виданнях, що входять до Переліку МОН України; 13 статей у закордонних виданнях, з яких 15 статей, в журналах, що індексуються міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 1 стаття у закордонному виданні, 22 публікацій за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях.

Загалом вимоги стосовно повноти публікацій та апробації результатів дисертації здобувачки Субботіної В. В. виконано у повному обсязі.



## Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертація Субботіної В. В. складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації складає 336 сторінок, у тому числі 6 додатків на 7 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації становить 301 сторінку, 151 рисунок, 38 таблиць. Список використаних джерел нараховує 245 найменувань на 28 сторінках.

**Вступ дисертації** достатньо повно розкриває сутність та сучасний стан науково-технічної проблеми, мотивацію, що зумовила її постановку; дисертанткою обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, наведено зв'язок роботи з науковими програмами і темами, наведено мету роботи, задачі, об'єкт, предмет і методи досліджень, сформульовано наукову новизну, визначено практичну значимість одержаних результатів, наведено особистий внесок здобувача, апробацію результатів досліджень, публікації за темою дисертації та структуру роботи.

**Перший розділ** містить аналітичний огляд публікацій за напрямом дисертації, зокрема із сучасного стану технологій мікродугового оксидування сплавів на основі Al, Mg і Ti проведено огляд інформаційних джерел, присвячених проблемі поверхневого зміцнення за допомогою процесів анодування та мікродугового оксидування. Авторка показала переваги методу мікродугового оксидування в порівнянні з традиційним анодуванням, навела основні моделі процесу та основні досягнення при оксидуванні алюмінієвих, титанових та магнієвих сплавів.

Дисертантка Субботіна В. В., виходячи з аналізу інформаційних джерел, узагальнила, що існуючі відомості основну увагу приділяють впливу технологічних параметрів на властивості модифікованої поверхні. Детальне же дослідження структурних станів покриттів і вплив на них складу сплаву і умов оброблення практично відсутні. Через відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень з формування структурно-фазових станів на поверхні різних сплавів виникає необхідність тривалого емпіричного підбору оптимальних режимів мікродугового оксидування. Це пов'язано з тим, що досліджуються промислові сплави з багатоелементного легування, що робить практично неможливим встановлення закономірностей впливу елементного складу сплаву на механізм і кінетику структурних перетворень, оскільки вплив різних елементів (складових сплавів) може призводити до протилежних ефектів структуроутворення.

Здобувачка показала, що на сьогодні відсутні відомості щодо уявлень про характер впливу хімічного складу алюмінієвого сплаву і умов електролізу (зокрема, складу електроліту) на механізм і кінетику як основного перетворення  $\gamma \rightarrow \alpha$ , так і інших типів перетворень. Ще більшою мірою ця проблема стосується відносно мало вивчених мікродугових оксидних покриттів на титанових і магнієвих сплавах.

Без розуміння цього спрямована зміна структурного стану і властивостей МДО покриттів стає неможливою.

Як показала дисертантка, науковою основою для вирішення цієї проблеми є використання методу фазово-структурної інженерії поверхні при формуванні керамікоподібних оксидних покриттів в нерівноважних умовах мікроплазмового процесу. На цій підставі дисертанткою Субботіною В. В. сформульовано мету та завдання дослідження.

Як завершення розділу 1 здобувачка Субботіна В. В. формулює головний напрямок дисертаційних досліджень та шляхи вирішення поставлених завдань.

Мені видається, що огляд інформаційних вітчизняних і закордонних джерел та наступні узагальнення аналітичної інформації, що виконані шляхом критичного аналізу, дозволили дисертантці Субботіній В. В. переконливо обґрунтувати доцільність



виконання досліджень з означеної теми, визначити мету і завдання роботи та окреслити шляхи їх реалізації.

**Другий розділ** дисертації присвячено важливим методологічним аспектам наукового дослідження. Авторка наводить відомості про технологію мікродугового оксидування, схему установки, яка дозволяє проводити формування покриттів в анодно-катодному режимі, наводить склади застосованих електролітів для різних металів (Al, Mg, Ti), конкретні технологічні режими отримання покриттів.

Дисертанткою Субботіною В. В. було запропоновано загальний комплексний методологічний підхід оцінки впливу різних факторів на структуроутворення та властивості покриттів.

Для цього використовувалась оптична і скануюча електронна мікроскопія, рентгеноструктурний і рентгенофлуоресцентний аналізи, оцінка мікротвердості, товщини покриттів, їх адгезії та корозійної стійкості, електричної міцності та пористості, трибологічні випробування, визначення електрохімічних та каталітичних властивостей.

Використання розгалуженого спектру використаних методик детально описано дисертанткою.

З моєї точки зору, даний розділ дисертації Субботіної В. В. є надзвичайно значущим розділом, який розкриває обґрунтований напрям досліджень та методи вирішення задач, поставлених у роботі.

Вказане демонструє послідовний та системний підхід авторки до вирішення важливої науково-технічної проблеми, що поставлена у дисертації.

На мою думку, сформована дисертанткою Субботіною В. В. методика проведення всебічних досліджень, що викладена у розділі 2, забезпечила одержання достовірних та коректних результатів.

Вважаю, що загалом даний розділ дисертації Субботіної В. В. свідчить про логічні та чіткі напрямки реалізації поставленої мети роботи, та підтверджує здатність авторки ставити і послідовно розв'язувати складні наукові завдання, застосовувати найсучасніші методики та обладнання, співставляти і аналізувати одержані різними методами результати, робити на їх основі коректні висновки, що демонструє системний підхід до вирішення складних наукових задач.

**У третьому розділі** авторка зосереджується на формуванні мікродугових оксидних покриттів на алюмінії та алюмінієвих сплавах» наведені експериментальні результати дослідження кінетики формування товщини покриття і його фазово-структурного стану на алюмінії та промислових алюмінієвих сплавах. Використання чистого алюмінію дозволили виключити вплив легованих компонентів на фазоутворення покриттів в процесі мікродугового оксидування. Дисертанткою встановлено, що режим мікродугового оксидування реалізується в лужному, силікатному і лужно-силікатному електролітах для всіх сплавів, проте фазовий склад покриттів різний. Виявлена шарувата будова покриттів, в якій технологічний шар займає 30 – 40 % загальної товщини покриття.

У даному розділі дисертації Субботіною В. В. було встановлено, що структурною особливістю МДО-покриттів на ливарних сплавах є їх двошарова будова (технологічний та робочий шар). Мікроскопічні дослідження, виконані авторкою, показали, що покриття зростає у глибину і назовні оброблюваної деталі. Однак, прирощення розміру деталі пов'язано, в основному, з технологічним шаром.

Грунтовний аналіз отриманих результатів показав, що склад електроліту впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту силікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в розчині. Товщина ж основного робочого шару в різних електролітах практично однакова.



Як переконливо показала дисертантка, МДО-покриття мають кристалічну будову й основними фазами є оксид алюмінію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Найбільша твердість покриттів була отримана в електроліті складу 1 г/л КОН + 6 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , і твердість таких покриттів сягає 14000 МПа.

Проведене дослідження засвідчило, що незважаючи на те, що кремній, який входить до складу сплавів, ускладнює процес формування бар'єрного шару на оброблюваній поверхні, шляхом вибору режимів МДО-процесу вдається провести поверхневе зміцнення сплавів завдяки формуванню оксидних покриттів ( $\text{HV} \sim 14000$  МПа). Зміна періоду гратки фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  свідчить про те, що в процесі оксидування відбувається легування  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  компонентами матеріалу основи, що змінює субструктурний стан  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і умови її стабільності. Структурні особливості фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  впливають на фазоутворення покриттів і, як наслідок, на їх властивості.

Результати, які наведені у розділі 3, свідчать про те, що при однакових умовах електролізу фазовий склад покриття залежить від складу основи. Отримані результати вказують на можливість розширення кола алюмінієвих сплавів та виробів, до яких може бути застосована МДО обробка з метою підвищення необхідних службових властивостей.

Отримані здобувачкою результати досліджень є ефективними для використання при розробках нових комплексних технологій одержання покриттів, з одержанням необхідного рівня їх властивостей.

Мені видається, що наведені у даному розділі результати та зроблені висновки показують важливість отриманого фактажу і ґрунтовних висновків не тільки у науковому, але і у прикладному плані, коли стає можливим цілеспрямовано формувати структуру досліджених покриттів та прогнозувати їх функціональні характеристики.

**Четвертий розділ** дисертації демонструє результати дослідження покриттів на різних промислових алюмінієвих сплавах і модельних сплавах, легуваних Cu, V, Zn.

Дисертантка Субботіна В. В. показала, що змінювати фазовий склад і управляти поліморфними перетвореннями на основі оксиду алюмінію можна не тільки за рахунок змін умов електролізу, а й шляхом зміни складу сплавів. Наявність прямого контакту металу і області пробою дозволяє очікувати великий вплив хімічного складу алюмінієвого сплаву на властивості покриттів. Попередні дослідження показали, що фазовий склад покриттів на різних марках алюмінієвих сплавах різний, що зумовлено неповнотою завершення перетворення низькотемпературної модифікації оксиду алюмінію  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в стабільну модифікацію  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для досягнення високої твердості і зносостійкості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах необхідно забезпечити великий відсоток вмісту фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

Важливим фактом є дослідження фазово-структурного стану покриттів на промислових сплавах алюмінію. Здобувачкою Субботіною В. В. було виявлено різний фазовий склад покриттів на алюмінієвих сплавах, сформованих в лужно-силікатному електроліті в анодно-катодному режимі мікроплазмового оксидування, та показано вплив легуючих елементів оброблюваного сплаву на процес перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Авторкою встановлено, що фазовий склад покриття на різних алюмінієвих сплавах відрізняється, що обумовлено повнотою перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для з'ясування причин повноти перетворення, дисертанткою Субботіною В. В. було досліджено модельні алюмінієві сплави легувані Cu, Zn, V, та встановлено, що легування надає суттєвий вплив на фазовий склад покриттів, на період гратки і твердість покриття.

Результати виконаних досліджень показали, що механізм формування фазового складу слід зв'язати зі стабілізацією та дестабілізацією фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Представлений дисертанткою аналіз результатів показує, що цей розділ дисертації Субботіної В. В. займає одну з ключових позицій з погляду не тільки наукової цінності доробку авторки, але і з точки зору рекомендацій виробникам та розробникам нових ефективних технологій нанесення покриттів. А саме, задля досягнення високої твердості покриття слід обирати такі 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). Насамперед, здобувачкою встановлено, що оптимальне легування  $\text{Cu}$  складає 4 – 5 %,  $\text{Zn} \sim 2$  %,  $\text{V} \sim 2$  %, при цих концентраціях досягається максимальна твердість покриття.

Важливим новим результатом розділу 4 також є те, що застосування МДО-технології для деталей з алюмінієвих сплавів у різних вузлах устаткування збільшує ресурс роботи деталей в 5 – 10 разів.

У п'ятому розділі дисертанткою Субботіною В. В. наводяться результати досліджень оксидних покриттів на магнієвих сплавах. Зокрема, було обрано склади електролітів та встановлені режими електролізу, які забезпечують швидкість нарощування МДО-покриттів 50-200 мкм/год. Авторкою показано, що найбільш ефективними є багатокомпонентні електроліти, що містять розчини лугу  $\text{NaOH}$ , алюмінату натрію  $\text{NaAlO}_2$ , гексаметафосфату натрію  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Саме використання таких електролітів дозволяє забезпечити перебіг процесу оксидування в режимі мікродугових розрядів.

Результати досліджень свідчать, що для запобігання появи мікротріщин в покриттях запропоновано насичувати їх фазами  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , які мають більший питомий об'єм, ніж матеріал основи.

Не менш важливим результатом є встановлення дисертанткою Субботіною В. В. факту, що використані в роботі умови електролізу забезпечують високу твердість покриттів, яка становить  $\sim 7300$  МПа, що в 13 разів перевищує твердість підкладки (600 МПа), а також високу корозійну стійкість, яка перевищує нормативну.

Окрім цього у розділі 5 дисертації авторка показала, що мікроплазмова обробка забезпечує високу адгезію покриття з основою, про що свідчать експериментальні дослідження адгезії. Було продемонстровано, що наявність в покритті шпінелі  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  поряд з  $\text{MgO}$  збільшує захисні властивості покриття, що викликано збільшенням питомого об'єму покриттів, які містять шпінелі, виникненням при цьому напружень стиснення і, як наслідок, формуванням більш щільних покриттів.

Отримані здобувачкою результати дозволяють рекомендувати МДО-покриття, отримані на магнієвих сплавах, як в якості функціонального, так і в якості підшару для подальшого нанесення захисних покриттів (лаків, полімерів, зокрема, політетрафторетилену тощо).

Встановлений авторкою дисертації фактаж переконує у важливості отриманих результатів і висновків не тільки у науковому, але й у прикладному плані, що дозволяє позитивно охарактеризувати здобувачку Субботіну В. В. як ретельного науковця, що чітко окреслює та успішно вирішує найскладніші наукові завдання і реалізує їх на практиці.

Шостий розділ дисертації присвячено встановленню особливостей формування мікродугових оксидних покриттів на титанових сплавах та наведено результати дослідження впливу умов електролізу на кінетику росту, морфологію поверхні, фазово-структурний стан, фізико-механічні та трибологічні характеристики (твердість, коефіцієнт тертя) оксидних покриттів.

Далі у даному розділі дисертантка подає опис результатів, де показано, що процес в режимі мікродугових розрядів стійко реалізується на титанових сплавах в лужному (КОН) електроліті з добавками алюмінату натрію ( $\text{NaAlO}_2$ ) і рідкого скла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Це дозволяє отримувати покриття товщиною до 250 мкм. При цьому, як було виявлено при виконанні дисертації, фазовий склад і структура покриттів, залежить від складу



електроліту, від густини струму і часу оксидування, а окрім стандартних фаз оксиду титану (рутил і анатаз) утворюються титанат алюмінію і муліт.

Дисертантка робить висновок, що використання комбінованого електроліту, який містить крім луги, що підвищує оксидуючу здатність електроліту, і алюмінат натрію, який поставляє матеріал для покриття, також і рідкого скла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , дозволяє забезпечити максимальну твердість покриття. При цьому використання  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  не тільки обумовлено стандартним застосуванням в якості речовини, що оплавляє покриття, але і дозволяє формуватися новим фазам, що містять кремній.

Отримані авторкою результати досліджень впливу фазового складу на зміцнення поверхні титанових сплавів свідчать про те, що потрібно застосовувати електроліти, які забезпечують формування покриття, що містить велику кількість фази  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – титанату алюмінію і  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – муліту.

В результаті досліджень здобувачка Субботіна В. В. встановила, що формування на поверхні титанового сплаву керамічного оксидного покриття високої твердості (12000 МПа) дозволяє значно знизити коефіцієнт тертя, що є вагомим напрацюванням не тільки у науковому, але й у прикладному плані.

У сьомому розділі дисертації представлена різнобічна інформація з досліджень спеціальних властивостей МДО-покриттів, отриманих за розробленими технологічними режимами. Авторкою досліджено комплекс таких властивостей покриттів, як корозійна стійкість, електроізоляційні властивості, трибологічні властивості та результати по створенню гетерогенних каталізаторів на оксидній основі та ін.

Зокрема, дисертанткою визначено трибологічні характеристики покриттів за величиною коефіцієнта тертя при ступінчатому навантаженні. Як свідчать результати досліджень, оксидні покриття мають високий рівень антифрикційних властивостей. У всьому дослідженому діапазоні навантажень коефіцієнт тертя нижче, ніж коефіцієнт тертя хромового покриття, з яким виконувалось порівняння.

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

Так, МДО-обробка деталей водяних насосів зі сплаву АК4-1 двигунів типу ЗТД, 5ТДФ, і 6ТД з закритими високотемпературними системами охолодження суттєво підвищила експлуатаційні характеристики, що збільшило ресурс роботи в 1,7-2,1 рази. За рахунок цього було отримано фактичний економічний ефект у сумі понад 350 тис. грн.

Позитивним напрацюванням також є те, що розроблена технологія МДО-обробки впроваджена у виробництво калібраторів для виготовлення поліпропіленових труб різного діаметру, робочих елементів подрібнювачів для пластмаси, деталей грануляторів виготовлених зі сплаву Д16, завдяки чому вдалося забезпечити твердість та зносостійкість робочої поверхні в 1,5-2 рази вище, ніж у термічно оброблених сталей, та збільшити ресурс роботи в 3,5-4 рази.

Мені видається, що наведені у даному розділі дисертації результати ілюструють такий важливий і невід'ємний бік роботи, як реальну можливість інженерної реалізації напрацювань здобувачки Субботіної В. В.

У додатках до дисертації, що рецензується, представлено затверджену технічну документацію, яка підтверджує застосування наукових напрацювань на практиці, це-акти впровадження розробок у виробництво і у навчальний процес.

#### **Зауваження по дисертаційній роботі**

Окрім викладених вище позитивних якостей рецензованої дисертації Субботіної В. В. слід зробити наступні зауваження по роботі:



1. У рубриці «Актуальність теми» авторка подає опис існуючої інформації щодо процесу МДО-обробки, вказує на низку вчених, що досліджують цю проблему.

Втім, на жаль, мотивації, що зумовили обирання саме цієї теми роботи, представлено у вкрай стислому вигляді без вагомих обґрунтувань щодо не вирішених питань з означеної проблематики, як це рекомендують нормативні документи з підготовки автореферату і дисертації.

2. На жаль, по тексту дисертації і у авторефераті трапляється не коректний переклад з російської на українську мову. Наприклад, у висновках до розділу 1, зокрема, на С. 71 дисертації авторка пише «Справжня дисертаційна робота спрямована на вирішення...».

Натомість слід було написати «Представлена (або дана) дисертаційна робота спрямована на вирішення...».

На С. 90 розділу 3 авторка пише: «Лінійність залежності (рис. 3. 5) свідчить про те, що товщина покриття буде визначатися кількістю минулої електрики (рис 3. 6)». Словосполучення «минулої електрики» у даному випадку недоречно; слід було писати «електрики, що пройшла».

3. Розділ 2 дисертації є одним із значущих розділів роботи, де дисертанткою висвітлюються методологічні підходи до вирішення поставлених завдань. Зокрема, на С. 72–73 дисертації наведено різні типи електролітів, що застосовувались у роботі.

Проте, на жаль, у дисертації не обґрунтовано вибір саме таких типів електролітів.

4. На С. 73 дисертації авторка зазначає - «Виявлено, що найбільш ефективними є багатокомпонентні електроліти.

Залишилось не зрозумілим на якій підставі зроблено таке твердження.

5. У розділі 3 дисертації на С. 93 дисертації авторка подає опис рис. 3.9, де узагальнює, що збільшення вмісту лужно-силікатних компонентів у розчині без зміни їх співвідношення призводить до збільшення швидкості росту товщини покриття.

Втім, на жаль, дисертантка не наводить аргументованих пояснень фізичної сутності такого явища. Які фактори, інтенсифікація одних або уповільнення інших, що пов'язані з певними хімічними реакціями, призводять до збільшення товщини покриття?

6. У розділі 4 дисертації на С. 214, рис. 4.14 та на С. 216, рис. 4.15, а також у авторефераті на С. 17, рис. 11 наведено фазовий склад МДО-покриттів на сплаві Д16 і АМг3 в електролітах різного типу і після відпалу.

Втім позначки Q,% та C,% по осі ординат чомусь не підписані, що не дозволяє читачеві однозначно зрозуміти інформацію, яка представлена на цих рисунках.

7. У розділі 7 на рис. 7.22–7.24 та на рис. 25 автореферату наведено залежності коефіцієнту тертя від навантаження.

Не зрозуміло як були одержані відповідні точки на графіках і як виконувалась обробка експериментальних результатів.

8. На С. 300 розділу 7 авторка пише «...покриття наносилися на колодки і оброблялися шліфуванням до шорсткості, відповідної 7–8 класу чистоти поверхні».

Проте доцільніше було б вказати параметр шорсткості поверхні Ra або Rz, оскільки застосована дисертанткою термінологія і відповідні позначення є застарілими.

9. Важливим напрацюванням роботи є впровадження результатів дисертаційного дослідження у виробництво, про що свідчать відповідні акти впровадження.

Зокрема, згідно акту впровадження від ДП «Завод ім. В. О. Малишева» від 15.10.2020 р., фактичний економічний ефект від впровадження наукових досліджень у виробництво склав 350,0 тис. грн. (акт представлено у додатках).

Втім, на жаль, авторка не надала розрахунку економічного ефекту, що підтвердив би цю цифру. Аналогічна ситуація щодо розрахунку економічного ефекту від впровадження напрацювань авторки у виробництво на інших підприємствах, акти впровадження від яких представлено у додатках до дисертації.



10. На жаль, у анотації англійською мовою мають місце окремі помилки щодо правильності побудови речень та присутності у анотації одночасно різних часових форм (Past Perfect Passive Voice та Past Perfect Active Voice).

### Загальні висновки по дисертації

Дисертація Субботіної В. В. є завершеною науковою працею, при виконанні якої були одержані нові науково обґрунтовані результати, що у сукупності вирішують актуальну науково-технічну проблему, пов'язану зі створенням науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування.


Основні результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані у наукових фахових і міжнародних виданнях, що індексуються наукометричними базою даних Scopus, і широко апробовані на міжнародних науково-технічних конференціях.

Матеріали і напрацювання, що входили до кандидатської дисертації Субботіної В. В., не використовуються у представленій докторській дисертації.

Зміст автореферату дисертаційної роботи Субботіної В. В. є ідентичним до основних положень дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота «Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування» повністю відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – «Матеріалознавство» та вимогам п. 9, 10 «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,  
професор, доктор технічних наук,  
професор кафедри технології поліграфічного виробництва  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

 Т. А. Роїк

Підпис професора, д.т.н. Т. А. Роїк засвідчую:  
Вчений секретар КПІ ім. Ігоря Сікорського

 В. В. Холявко

