

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 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

Прискорення науково технічного прогресу і розвиток сучасної промисловості вимагають розробки нових методів отримання захисних покриттів на поверхні конструкційних матеріалів, в тому числі і на поверхні алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів. Застосування цих сплавів домінує в багатьох галузях промисловості, зокрема в авіації, суднобудуванні, транспортному машинобудуванні. Одним з найбільш перспективних методів нанесення захисних покриттів на вироби і конструкції з вентиляльних металів, який постійно вдосконалюють, є мікродугове оксидування (МДО). Мікродугове оксидування - процес отримання оксидних покриттів на поверхні електропровідного матеріалу, що знаходиться в електроліті, в режимі наявності локальних мікророзрядів, які переміщуються по поверхні.

Дисертаційна робота Субботіної Валерії Валеріївни полягає в розвитку та застосуванні науково-технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування (МДО), що робить її актуальною.

Робота виконана на кафедрі «Матеріалознавство» в національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут за наступними держбюджетними і госпдоговірними тематиками: Госпдоговірна тема № 20348 «Формування зносостійких антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробах бензонасосів автомобілів» (2006 – 2008 р.); госпдоговірна тема № 20029 «Підвищення роботоздатності торцевого 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 нанокомпозитних 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).

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

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням сучасних методів досліджень (фізико-хімічними, фізичними та електрохімічними). Обґрунтованість наукових положень і висновків підтверджена актом їх впровадження.

Велику увагу в дисертаційній роботі приділено обґрунтуванню її основних наукових положень та висновків, теоретичних, технологічних, електрохімічних та трибологічних досліджень. Проведені комплексні дослідження є несуперечливими і логічно доповнюють результати. У дисертаційній роботі коректно поставлені завдання, котрі вирішені завдяки системному підходу та використанню відповідних науково-обґрунтованих методів. вимірювань, у тому числі на установках, розроблених та вдосконалених дисертантом. Сформульовані у роботі основні наукові положення та припущення є коректними, співвідносяться із загальноприйнятими та не видозмінюють фізичної сутності досліджуваних технологічних процесів зміцнення поверхні деталей. Експериментальні дослідження проведені на сучасному обладнанні, що підтверджує достовірність наукових результатів і висновків.

У дисертації для досягнення поставленої мети вирішено ряд задач, які дозволили отримати нові результати, на підставі яких сформульовано наукову новизну роботи, змістовність якої полягає в подальшому розвитку науково-

технологічних основ вдосконалення технологічних процесів по формуванню багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах та сплавах. Наукова новизна роботи полягає в тому, що:

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 α -Al₂O₃ 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 γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃, який пов'язано зі стабільністю фази γ -Al₂O₃. Встановлено вплив легуючих елементів (Zn, V), які стабілізують фазу γ -Al₂O₃ 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 α -Al₂O₃ 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.

Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики

Обґрунтовані в дисертації теоретико-методологічні підходи, положення та висновки 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 з 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, що підтверджується актами впровадженнь.

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 викладу основних результатів дисертації

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, отримані здобувачем наукові результати повністю висвітлені у публікаціях. Дисертаційна робота і матеріали досліджень викладені кваліфіковано, систематизовано, грамотно та логічно. Розділи роботи взаємопов'язані і повністю розкривають заявлену в роботі тему. Зміст дисертації відповідає її назві та поставленій меті дослідження. Рукопис дисертації оформлений згідно з установленими нормами. Основні результати є змістовними, науково обґрунтованими та аргументованими.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Субботіної В.В. складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. 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.

У вступі обґрунтован напрямок досліджень, представлені дані щодо наукового та практичного значення задач досліджень, визначені мета та завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної інформації щодо методу мікродугового оксидування. Показані переваги методу МДО в порівнянні з традиційним анодуванням, наведені основні моделі процесу та основні досягнення при оксидуванні алюмінієвих, титанових та магнієвих сплавів. Автором показано, що через відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень по формуванню структурно-фазових станів на поверхні різних сплавів виникає необхідність тривалого емпіричного підбору оптимальних режимів мікродугового оксидування. В даний час немає

достатніх даних для уявлення 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. На цій підставі сформульовано мету та завдання дослідження.

У другому розділі наведено відомості про технологію мікродугового оксидування, схема установки, методи досліджень, що були використані для досягнення мети (методи електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, визначення мікротвердості і пористості, корозійної стійкості та інші). 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; алюмінієві сплави деформівні – АМг3, АМг6, Д16, АК4, АК6, В95; алюмінієві ливарні сплави – АЛ2, АЛ25, АЛ9; магнієвий сплав – МА5; титанові сплави – ВТ3-1, ПТ-3В.

У третьому розділі наведені експериментальні результати дослідження кінетики формування товщини покриття і його фазово-структурного стану на алюмінії та промислових алюмінієвих сплавах. Чітко виявляється двошарова будова: технологічний – зовнішній і робочий – внутрішній шар. Аналіз отриманих результатів показав, що вибір типу електроліту і умов процесу мікродугового оксидування дозволяє в широких межах змінювати фазово-структурний стан, товщину і властивості покриттів. Аналіз отриманих результатів вказує на те, що склад електроліту впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту силікату натрію (Na_2SiO_3) в розчині. Товщина ж основного робочого шару в різних електролітах практично однакова. Результати 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.

У четвертому розділі показано, що шляхом зміни складу сплавів можна змінювати фазовий склад покриття і управляти поліморфними перетвореннями. Встановлено, що покриття мають кристалічну будову, наявність текстури не виявлено, фазовий склад складається з наступних фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Процес формування фазового складу починається з утворення фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка в подальшому перетворюється в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ або в результаті взаємодії з SiO_2 утворює муліт. При цьому при одних і тих же умовах електролізу фазовий склад визначається хімічним складом оброблюваного сплаву. Встановлено, що механізм формування фазового

складу покриття слід пов'язати зі стабілізацією і дестабілізацією фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тому, для досягнення високої твердості слід 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 зв'язку з цим виявлено, що катіони Cu^{2+} сприяють дестабілізації фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а катіони Zn^{2+} і V^{5+} – призводять до стабілізації фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при утриманні їх $> 3\%$ кожного. Також запропоновано модель поліморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворення яка, заснована на впорядкуванні металевої катіонної підсистеми в октаедричних і тетраедричних міжвузлях і посилення цього процесу при ослабленні зв'язку «метал – кисень».

У п'ятому розділі наводяться результати досліджень оксидних покриттів на магнієвих сплавах. Шляхом підбору складів електролітів і встановлені режими електролізу, забезпечена швидкість нарощування на магнієвих сплавах МДО-покриттів 50–200 мкм/год. В результаті МДО-обробки формуються керамічні покриття, що містять такі фази, як оксид магнію MgO , шпінель MgAl_2O_4 , сполуки Mg_2SiO_4 і $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Фазовий склад покриттів визначається складом електроліту. Найбільша твердість 7300 МПа і стійкість до корозії властива покриттям, отриманим в комплексному електроліті (2,5 г/л NaOH , 3 г/л 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 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Наявність у покритті поряд з MgO додаткових фаз збільшує захисні властивості покриття.

У шостому розділі наведені результати дослідження впливу умов електролізу на кінетику росту, морфологію поверхні, фазово-структурний стан і фізико-механічні характеристики (твердість, коефіцієнт тертя) оксидних покриттів на титанових сплавах. Досліджені покриття, сформовані в електролітах різного складу, в яких забезпечується тривале протікання процесу в режимі мікродугових розрядів, оптимізовані умови електролізу, що забезпечують формування оксидних покриттів на титановому сплаві ВТЗ-1 і ПТ-3В в режимі мікродугових розрядів. 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. Твердість покриття збільшується від 5400 МПа до 12500 МПа; 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.

У цьому розділі розглянуто такі властивості покриттів, як: корозійна стійкість, електроізоляційні властивості, трибологічні властивості та результати по створенню гетерогенних каталізаторів на оксидній основі.

Виявлена тенденція зниження корозійної стійкості на алюмінієвих сплавах у разі формування гетерофазної структури (γ - Al_2O_3 та α - 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 покриття.

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.

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

У додатках наведено акти впровадженнь розроблених розробок у виробництво і у навчальний процес.

Зауваження по дисертаційній роботі

Щодо зауважень до дисертації, за якими хотілось би отримати пояснення здобувача:

1. не ясні наукові основи вибору легуючих елементів, які сприяють утворюванню фази α - Al_2O_3 ;
- 2 варто було б більш повно розкрити γ - α перетворення;
3. відсутні відомості про живучість електроліту, що є важливим в електрохімічному процесі;
4. в авторефераті відсутня інформація про дослідження рівномірності товщини покриттів на деталях складної форми;
5. відсутність патентів

Загальні висновки по дисертації

Вказані недоліки не знижують цінність дисертаційної роботи Субботіної В. В. і можуть розглядатися як уточнюючі та як напрямок робіт на майбутнє. Роботу можна вважати завершеною науковою працею, при виконанні якої були розроблені науково-технологічні основи формування багатофункціональних покриттів методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах.

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 багатofункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування» повністю відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – «Матеріалознавство» та вимогам пп. 9, 10, 12, 13 «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, доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри матеріалознавства
та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська
державна академія будівництва та архітектури»



Волчук В.М.

Підпис В.М. Волчука засвідчую:
Учений секретар ДВНЗ ПДАБА



Гайдар А.М.