

ВІДГУК
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Каракуркчі Ганни Володимирівни
“НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО
ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРООКСИДНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ
ЕКОТЕХНОЛОГІЙ”,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Актуальність теми дисертації.

Покриття на вентиляльних металах, отримані плазмо-електролітною обробкою (ПЕО), широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема аерокосмічній, приладобудівній, хімічній, нафтогазовій, автомобільній, а також у виробництві будівельних конструкцій та товарів побутового призначення. Насамперед вони застосовуються при виготовленні різних вузлів (запірна арматура, деталі насосів і компресорів, деталі двигунів внутрішнього згорання) для підвищення їх зносостійкості, покращення протикорозійних властивостей, діелектричних, теплозахисних та інших характеристик.

Відомо, що металооксидні системи, які формуються плазмо-електролітною обробкою є одним із класів каталітичних матеріалів, що використовуються в екотехнологіях та застосовуються як носії каталітичних систем для нейтралізації токсичних речовин у газовій та рідкій фазах. Зважаючи на це, створення таких матеріалів є актуальним завданням для автомобільної промисловості, до якої на сьогодні ставляться високі вимоги щодо зниження шкідливих викидів в атмосферу. Однак, отримані на сьогодні металооксидні покриття є багатокомпонентними системами із гетерогенною та гетерорезистивною поверхнею, що знижує їх корозійну тривкість в агресивних середовищах та ускладнює процес поверхневої обробки для їх формування. З наукової точки зору для розробки покриттів з наперед заданими експлуатаційними характеристиками необхідно встановлення зв'язків між умовами формування покриттів, їх складом та функціональними властивостями.

Отже, дисертаційна робота Каракуркчі Г.В., яка полягає у вирішенні науково-практичної проблеми розробки наукових засад створення технологій каталітичних матеріалів, що поєднують в одному технологічному процесі гомогенізацію поверхневого шару металу-носія та високорозвинену оксидну матрицю із втіленням до її складу цільових сполук металів-допантів із забезпеченням формування рівномірного гетерооксидного шару із високою адгезією, є актуальною і відповідає пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки України в частині отримання нових речовин і матеріалів.

Слід відзначити, що аналізована дисертаційна робота виконувалась у рамках декількох бюджетних тем Міністерства освіти і науки України, які стосувалися розроблення інноваційних технологій отримання функціональних

матеріалів для підвищення ресурсу, корозійно-механічного опору та відновлення металевих виробів, а також створення каталітичних матеріалів подвійного призначення для знешкодження природних, синтетичних і техногенних токсикантів, що також свідчить про її актуальність та важливість.

Загальна характеристика дисертації, її структура та зміст

Структурно дисертаційна робота Каракуркчі Г.В. включає: анотацію двома мовами, вступ, 6 розділів, висновки, список використаної літератури із 474 найменувань, 11 додатків. У загальний обсяг дисертації входить 392 сторінок, 114 рисунків та 25 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, показано зв'язок з науковими темами, сформульовано мету і задачі дослідження, перераховано методи досліджень, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, наведено особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертаційного дослідження.

У першому розділі проведено критичний аналіз та узагальнення літературних даних стосовно відомих підходів до формування оксидних покриттів плазмо-електролітною обробкою, розглянуто особливості її на вентиляльних металах та сплавах. Наведено досягнення іноземних й вітчизняних науковців в галузі використання плазмо-електролітного оксидування для формування каталітичних матеріалів на вентиляльних металах. Особливу увагу звернуто на використання таких матеріалів для екотехнологій. Визначено науково-технічну проблему та коло нерозв'язаних питань, окреслено шляхи їх вирішення.

У другому розділі наведено інформацію про досліджувані матеріали, робочі електроліти та модельні середовища, а також подано огляд методів досліджень, зокрема методів аналізу кількісного та якісного складу моно- та гетерооксидних покриттів, морфології та топографії їх поверхні, визначення функціональних властивостей та методик експериментів.

У третьому розділі обґрунтовано концепцію гомогенізації поверхні легованих сплавів алюмінію (титану) під час їх ПЕО, запропоновано гіпотезу зниження вмісту легувальних елементів у поверхневих шарах багатокомпонентних сплавів із формуванням заданого рельєфу оксидної матриці металу-носія плазмо-електролітним оксидуванням у лужних розчинах дифосфатів. Це дало змогу технологічно поєднати в одному процесі гомогенізацію поверхневого шару, його розвинення та формування монооксидного покриття.

Четвертий розділ присвячений аналізу результатів досліджень плазмо-електролітного формування гетерооксидних покриттів на легованих сплавах алюмінію (титану) у лужних розчинах дифосфатів за наявності металів-допантив (марганець та кобальт), які вводились до складу електролітів у вигляді KMnO_4 та CoSO_4 відповідно. Запропоновано режими ПЕО, які дозволяють пришвидшити процеси втілення металів-допантив у оксидну матрицю, а також

детально розглянуто формування морфології поверхні покриттів залежно від типу допанта, кількісного складу електролітів та густини струму оксидування.

У п'ятому розділі наведені результати досліджень функціональних властивостей отриманих гетерооксидних покриттів. Обґрунтовано взаємозв'язки у ряді «склад і структура матеріалу – функціональні властивості», що є обов'язковим елементом реального застосування одержаних оксидних систем. Вивчені особливості топографії отриманих покриттів, встановлено їх фрактальність, досліджені фізико-механічні властивості із врахування температурного фактору, а також показано задовільну їх корозійну тривкість.

У шостому розділі обґрунтовані технології формування гетерооксидних покриттів, які поєднують в одному технологічному процесі гомогенізацію поверхневого шару металу-носія за рахунок мінімізації вмісту легувальних елементів та формування високорозвиненої оксидної матриці з інкорпорацією до її складу цільових сполук металів-допантив. Розроблено узагальнену технологічну схему формування покриттів із наданням рекомендацій щодо організації технологічного процесу та контролю якості готової продукції. У цьому розділі також подані практичні рекомендації щодо застосування отриманих матеріалів для потреб окремих галузей промисловості.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертації та їх достовірність.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень дисертаційної роботи Каракуркчі Г.В. забезпечується великим обсягом експериментального матеріалу та глибоким і багатостороннім аналізом літературних джерел, які охоплюють сучасні уявлення про технології ПЕО, їх застосування у екотехнологіях, а також позитивними експлуатаційними випробуваннями отриманих гетерооксидних покриттів на низці підприємств.

Автор використав різнопланові підходи та адекватні сучасні методи для вирішення поставлених завдань, зокрема сканувальної електронної та атомно-силової мікроскопії із EDX-аналізом, що дало можливість отримати достовірні результати.

Одержані в роботі результати узгоджуються з відомими висновками інших дослідників та теоретичними основами ПЕО і обговорені на авторитетних наукових конференціях.

Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

У роботі вперше запропоновано та обґрунтовано новий науковий підхід, який дозволяє в одному технологічному процесі проводити поверхневу гомогенізацію багатокомпонентних сплавів із мінімізацією вмісту їх легувальних компонентів, формувати розвинену монооксидну матрицю металу-носія та цільово втілювати допувальні компоненти.

Науково-обґрунтовано умови керування поверхневою гомогенізацією багатокомпонентних сплавів алюмінію (титану) та доведено, що ПЕО в розчині

0,5–1,0 моль/дм³ K₄P₂O₇ за густини струму 5–7 А/дм² дозволяє значно зменшити вміст легувальних елементів у поверхневих шарах та сформувати розвинену оксидну матрицю металу-носія.

Показано, що відмінність кута нахилу диференціальних залежностей $dU/dt-U$ для опису кінетичних закономірностей плазмо-електролітного оксидування сплавів різного хімічного складу зумовлена формуванням оксидів різної природи, а домінанта реакцій розчинення компонентів сплаву над реакціями формування оксидів з високим питомим опором обумовлює появу плато на залежності $dU/dt-U$, протяжність якого відбиває формування гетерооксидного шару.

Доведено, що в лужних електролітах на основі дифосфатів при додаванні солей металів-допантів в режимі «спадаючої потужності» з варіюванням густини струму формуються гетерооксидні покриття Al₂O₃·MnO_x із вмістом мангану до 36,0 ат.% та Al₂O₃·CoO_y із вмістом кобальту до 24,0 ат.% Це дало змогу обґрунтувати концепцію втілення оксидів Mn та Co до складу покриттів та визначити оптимальні умови синтезу.

Встановлено та науково-обґрунтовано значне зростання мікротвердості для системи Al|Al₂O₃·CoO_y, яке зумовлено не лише утворенням α-Al₂O₃ в каналах пробою, а й формуванням структури сапфіру-шпінелі CoAl₂O₄ хімічним заміщенням, а також доведено, що термообробка цих покриттів при температурах 300–500°C зумовлює зміну співвідношення оксидних форм допувальних компонентів при збереженні високих показників мікротвердості.

В роботі розвинуті наукові уявлення про систему чинників впливу на склад, морфологію, топографію та структуру гетерооксидних покриттів на легованих сплавах алюмінію (титану) і залежності функціональних властивостей оксидних шарів від режиму формування та складу поверхні.

Практична цінність отриманих результатів

Розроблено варіативні технологічні схеми плазмо-електролітної обробки багатокомпонентних сплавів алюмінію (титану) у розчинах дифосфатів із мінімізацією легувальних елементів у поверхневих шарах та формуванням гетерооксидних покриттів із заданими функціональними властивостями.

За результатами випробувань розроблених гетерооксидних покриттів у Харківському науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі МВС України встановлено їх підвищену корозійну тривкість та механічну міцність. Підвищені механічні властивості та високу адгезію покриттів підтверджено випробуваннями в АТ «УКРНДХІММАШ». Тестування покриттів на випробувальних стендах кафедри двигунів внутрішнього згоряння НТУ «ХП» довели зменшення викидів оксидів азоту й вуглецю та підвищення паливної економічності двигуна за рахунок внутрішньоциліндрового каталітичного згоряння палива. Впровадження результатів, одержаних при виконанні дисертаційної роботи, підтверджується відповідними документами, що представлені у 4 додатках.

Окремі теоретичні матеріали та практичні результати дослідження використано в освітньому процесі Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» та Військового інституту танкових військ НТУ «ХПІ», що підтверджується актами впровадження результатів при підготовці курсантів за спеціальностями «Забезпечення військ (сил)» та «Озброєння та військова техніка».

Науково-технічна новизна розробок підтверджується патентом Республіки Казахстан та 7-ма патентами України, частина з яких відзначена дипломами різного ступеня.

Повнота викладення результатів роботи у наукових працях.

Основний зміст дисертації Каракуркчі Г.В. викладено в 79 наукових працях, в тому числі 5 монографій (у співавторстві), 31 стаття у зарубіжних виданнях та фахових виданнях України, з яких 18 статей в журналах, включених до міжнародних наукометричних баз даних, 35 тез доповідей на науково-практичних конференціях, 7 патентів. Опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації.

Значна частина матеріалу дисертаційного дослідження опублікована у періодичних журналах, що індексується міжнародною наукометричною базою Scopus, зокрема *Advances in Materials Science and Engineering*, *International Journal of Chemical Engineering, Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. Високий h-index дисертанта (10 за базою Scopus) свідчить про визнання праць Каракуркчі Г.В. у науковому світі.

Мова та стиль дисертації

Дисертація написана державною мовою, загалом грамотно, легко сприймається. Виклад матеріалу в роботі має логічну послідовність, науково грамотний, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету. Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія. Оформлення дисертаційної роботи та автореферату відповідають чинним вимогам.

Недоліки та зауваження до дисертації:

1. Одним із напрямів роботи (стор. 25) є «підбір оптимальної форми та складу каталітичної композиції... Що автор має на увазі, говорячи про «оптимальну форму каталітичної композиції»?
2. З тексту роботи не зрозуміло чи проводився контроль хімічного складу вихідних зразків алюмінієвих та титанових сплавів на відповідність складу, що заявлений виробником?
3. Потребує пояснення, яким чином контролювали адгезійну міцність при підготовці шліфів? Чи використовувалися для цього якісь числові параметри?

4. Чи враховувався стан поверхні вихідних зразків, зокрема її шорсткість? Оскільки шорсткість поверхні мала би впливати на фізико-механічні властивості покриттів.
5. Із тексту дисертації не цілком зрозуміло, яким чином контролювали товщину монооксидного шару Al_2O_3 ? Яка точність методу вимірювання товщини?
6. Автор стверджує (ст.119), що «...на сплаві із більшим вмістом легувальних елементів (AK12M2MgH) формується оксидний шар меншої товщини порівняно зі сплавом ... Д16». Однак, із рис. 3.18 цього не видно, оскільки не зрозуміло, які криві стосуються конкретних сплавів.
7. Чим обґрунтована доцільність використання саме сплаву AK12M2MgH як модельного об'єкту для опрацювання технологічних схем ПЕО? (стор. 119)
8. Автор на підставі EDX-аналізу робить висновок про повне видалення легувальних елементів (Mn, Cu) із зразків сплавів АМц та Д16 під час їх ПЕО (стор. 105). Однак, не наводить пояснень цього процесу та імовірних механізмів їх розчинення. Також не зрозуміло чому саме кремній, який є легувальним елементом сплаву AK12M2MgH, дестабілізує процес ПЕО при невеликих густинах струму (стор.149).
9. Не зрозуміло що автор має на увазі, стверджуючи, що «після прожарювання ... морфологія ... покриттів не змінюється, але стає більш кристалічною...» (стор. 157). Кристалічною може бути структура, а не морфологія. Які дані це підтверджують?
10. В останньому абзаці стор. 219 автор суперечить, коли стверджує, що «при введенні в матрицю оксидного покриття $\alpha-Al_2O_3$ допантів ... відбувається підвищення показників мікротвердості.» Однак, далі (стор. 221) автор показав та обґрунтував, що оксидне покриття із допантами Co та Mn має меншу мікротвердість порівняно із оксидним покриттям в ряді $Al_2O_3 > Al_2O_3 \cdot CoO_y > Al_2O_3 \cdot MnO_x > Al$.
11. Висновки роботи є надто деталізовані та є складними для сприйняття. Адже висновки повинні бути зрозумілими навіть нефахівцям без читання дисертації.
12. У науковій новизні автор пропонує «нову парадигму інженерії поверхні». Однак, вважаю, що тут краще говорити про новий науковий підхід в технології отримання ПЕО, що не применшує наукову цінність роботи.
13. Замість терміну “корозійна стійкість” слід використовувати “корозійна тривкість” згідно ДСТУ 3830-90. “Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять”.

Крім цього наявні деякі помилки та неточності:

1. Вважаю, що підрозділ 2.1. *Понятійний апарат* краще було б назвати 2.1. *Термінологічний апарат роботи*.
2. На стор. 83 помилкове посилання на [292] та [293]. Тут слід посилатися на [290] та [291]. Крім цього на поверхні Д16 присутні як S-фаза, так і θ -фаза.

3. Розмірність струму (стор. 92-93) на рис. 3.3 дається в A/m^2 , а пояснення в тексті даються у A/dm^2 . Це ускладнює сприйняття інформативності рисунку.
4. На рис. 3.18 (стор. 118) густина струму та товщина монооксидного шару позначені однаковими символами h .
5. На рис. 5.14 (стор. 219) не співпадають позначення на рисунку та підписи до нього: на рисунку позначена мікротвердість сплаву А99, а підпис говорить про сплав АД0.

Дані зауваження не знижують загальної позитивної оцінки та значення дисертаційної роботи і рівня достовірності основних її результатів.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам:

Дисертаційна робота Каракуркчі Ганни Володимирівни “Науково-технологічні засади плазмо-електролітного формування гетерооксидних покриттів для екотехнологій” є завершеною науковою роботою, що виконана на належному науковому і методичному рівнях та в якій представлено нові наукові результати, які в сукупності вирішують важливу науково-практичну проблему створення наукових основ формування гетерооксидних покриттів з комплексом функціональних властивостей в одному технологічному процесі та способів керування процесом ПЕО легованих сплавів алюмінію (титану), які експлуатуються в пріоритетних галузях промисловості. Автореферат повністю відображає основні положення дисертації. За актуальністю, новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор Каракуркчі Г.В. заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
завідувач відділу корозії та протикорозійного захисту
Фізико-механічного інституту
ім. Г. В. Карпенка НАН України

С.А. Корній

