

ВІДГУК

офіційного опонента завідувача кафедри будівництва, урбаністики та просторового планування Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, доктора технічних наук, професора

Татарченко Галини Олегівни

на дисертаційну роботу **Янцевич Кароліни Віталіївни**

«Протикорозійний захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

1. Оцінка актуальності теми дисертаційної роботи.

Сучасна цивілізація та урбанізація багато в чому залежить від сталі. Широке застосування сталей, особливо вуглецевих, дали їм перевагу над іншими матеріалами. За рахунок своїх властивостей вуглецеві сталі використовуються у різних сферах народного господарства. Залежно від процесів і вимог, вона становить значну частку всієї виробленої сталі. На жаль, вуглецева сталь також більш схильна до іржі та корозії. Тому питання корозії та протикорозійного захисту її є актуальним для всіх економічно розвинених країн. Одним із найбільш ефективних і економічних методів боротьби з корозією є нанесення захисних покриттів.

Дисертаційна робота Янцевич К.В. присвячена вирішенню актуальної науково-практичної задачі підвищення жаростійкості, зносостійкості та корозійної стійкості вуглецевих сталей шляхом нанесення захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію в єдиному технологічному циклі.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана в рамках науково-дослідної теми №2401ф «Розвиток наукових основ комплексної (хімічної, електрохімічної та хіміко – термічної) обробки поверхні сталей» (0100U000634, 2000-2001 рр.) та міжнародного гранту № 1721 «Високоєфективні покриття та їх нанесення на тверді сплави та сталі» (міжнародний проект УНТЦ, 2001-2005 рр.) на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

3. Обґрунтованість та достовірність основних наукових положень, висновків та рекомендацій, сформованих у дисертації.

Обґрунтованість та достовірність дисертаційної роботи Янцевич К.В. забезпечується застосуванням комплексного підходу до дослідження протикорозійного захисту вуглецевих сталей дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію. У роботі автором використано застосуванням добре апробованих методик досліджень (електрохімічні поляризаційні вимірювання, оптична і скануюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз); прогнозування фізико-хімічних процесів проводилися з застосуванням комп'ютерного моделювання з використанням програм «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0»; верифікацією та доброю збіжністю результатів розрахунків та експериментальних досліджень, а також наявністю публікацій у фахових виданнях та апробацією основних результатів роботи на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Отримані автором результати досліджень узгоджуються з відомими висновками інших дослідників.

4. Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

Наукова новизна дисертації Янцевич К.В. полягає в розробці нових підходів до інженерно-планувальної організації зупинок маршрутного транспорту.

Автором сформовані наступні основні наукові положення:

1. Вперше встановлено взаємозв'язок між структурою, фазовим та хімічним складом хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі, та опірністю їх до високотемпературної корозії в атмосферному повітрі. Показано, що нанесення захисних хромосиліцидних покриттів дозволяє підвищити жаростійкість вуглецевих сталей в атмосферному повітрі за рахунок утворення на поверхні покриттів оксиду хрому та, в глибині дифузійного шару – оксиду силіцію, що виконує роль бар'єрного шару, запобігаючи проникненню кисню у глиб основи.

2. Встановлено рівноважні склади газової та конденсованої фаз та термодинамічна ймовірність протікання хімічних реакцій комплексного насичення вуглецевих сталей силіцієм та хромом у середовищі хлору. На основі отриманих даних визначено та експериментально підтверджено оптимальний склад насичуючої суміші, температурні інтервали насичення та запропоновано механізм формування дифузійних шарів.

3. Встановлено, що в умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної, хлоридної кислот) отримані покриття виявляють невисоку захисну дію, вищу при корозії з кисневою або з киснево-водневою деполяризацією (розчини солей, оцтова кислота); найбільшу – переважно з окиснювальною деполяризацією за рахунок відновлення аніонів кислоти (розчини нітратної кислоти). Нанесення покриттів призводить до зниження перенапруги виділення водню, за рахунок меншого її значення на карбідах хрому, гальмуванню процесу відновлення кисню, внаслідок дифузійних

обмежень крізь дифузійний шар та гальмуванню анодного розчинення вуглецевих сталей завдяки високій хімічній стійкості карбідів хрому.

4. Запропоновано способи підвищення захисної дії отриманих хромосиліцидних покриттів шляхом високотемпературного окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосферному повітрі або введення неорганічного окисника (молібдату натрію) в розчини сульфатної та хлоридної кислот, що забезпечує перехід вуглецевої сталі в область стійкого пасивного стану.

5. Практична цінність отриманих результатів.

Автором було запропоновано спосіб захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі та електрохімічної корозії у водних агресивних середовищах шляхом їх дифузійного насичення газовим методом хромом та силіцієм в єдиному технологічному циклі в атмосфері хлору. (деклараційний патент України на винахід «Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей» № 62739А).

Спосіб нанесення захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію для підвищення жаростійкості та корозійної стійкості вуглецевих сталей та удосконалена реакційна камера для їх нанесення (деклараційний патент України на винахід «Спосіб нанесення дифузійних покриттів» №50165А).

6. Повнота викладення основних результатів дисертаційної роботи в опублікованих працях.

Основні здобутки дисертаційної роботи Янцевич К.В. відображено у 25 наукових працях, які задовольняють вимогам МОН України щодо публікацій результатів досліджень, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття, що індексується базою даних Scopus, 1 стаття у науковому

виданні іншої держави, що входить до ОЕСР/ЄС, 6 статей у фахових виданнях України), отримано 2 патенти України на винахід, 15 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

Кількість публікацій та їх тематика дають підстави вважати, що вони повною мірою висвітлюють основні наукові положення і висновки дисертацій і відповідають вимогам МОН України, що висуваються до кандидатської дисертації.

Зміст реферату ідентичний з основним положенням дисертаційної роботи та відображає наукові та практичні результати роботи.

7. Загальна характеристика дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Янцевич К.В. складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (195 найменувань на 21 сторінці) та двох додатків. Текст містить 28 таблиць, 70 рисунків. Загальний обсяг роботи викладений на 208 сторінках.

Тема і зміст роботи у повній мірі відповідають паспорту спеціальності 05.17.14 «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії».

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, вказано її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету і завдання дослідження, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено данні про апробацію та публікацію основних результатів дослідження.

У **першому розділі** представлено стан проблеми протикорозійного захисту металів та основні методи їх захисту, наведені основні конструкційні матеріали, які використовують у машинобудівній, хімічній, нафтогазовидобувній, нафтопереробній промисловостях для виготовлення деталей машин, вузлів, конструкцій, що працюють за підвищених температурах та при контакті з агресивними середовищами. Проведено

літературний огляд, щодо способів захисту від корозії вуглецевих сталей шляхом нанесення захисних дифузійних покриттів та використання інгібіторів. Проаналізована корозійна стійкість залізокремнієвих сплавів, силіцидних, хромових та хромосиліцидних дифузійних покриттів. Показана ефективність використання інгібіторів при протикорозійному захисті вуглецевих сталей, насамперед добавок-окисників. Встановлена роль вчених в теорії та практики протикорозійного захисту металів. На основі критичного аналізу літературних даних за темою дисертації проведено вибір напрямлення дослідження, сформовані мета та основні завдання, визначено шляхи вирішення поставлених задач.

У **другому розділі** наведено основні об'єкти та методи досліджень. В роботі були застосовані сучасні методи досліджень, а саме рентгеноструктурний, рентгеноспектральний, мікроструктурний, дюрOMETричний аналізи. Для визначення швидкості корозії використано масометричний метод, електрохімічні поляризаційні вимірювання. Термодинамічне моделювання проводили з використанням програмних комплексів «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних.

У **третьому розділі** автором наведені результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору, що дало можливість визначити основні реакції, які протікають в реакційному просторі при хромосиліціюванні, запропоновано оптимальні параметри процесу насичення сталей хромом та силіцієм (температура насичення, тиск, склад реакційного середовища), представлені результати досліджень фазового, хімічного складів та структури отриманих захисних покриттів.

Автором були проведені розрахунки та підібрані оптимальні склади вихідних реагентів силіцієм та запропонована удосконалена конструкція камери дифузійного насичення (деклараційний патент України на винахід

«Спосіб нанесення дифузійних покриттів» №50165А). В роботі встановлено, що склад, структура та властивості хромосиліцидних покриттів суттєво залежать від вмісту вуглецю в сталі. За результатами проведених досліджень було запропоновано механізм формування хромосиліцидних шарів на вуглецевих сталях, отриманих в єдиному технологічному циклі газовим методом.

У **четвертому розділі** автором наведені результати досліджень впливу процесу хромосиліціювання на високотемпературну корозію в атмосферному повітрі, корозійну стійкість в різних водних розчинах електролітів, проведені випробування на абразивну зносостійкість та зносостійкість в умовах тертя без змащувального матеріалу. В роботі показано, що нанесення на поверхню сталі 45 хромосиліцидного покриття призводить до підвищення її опірності високотемпературній корозії за температур 700, 800 °С, відповідно у 14,0; 23,0 рази. Безпосередньо в роботі виявлено, що опірність сталей з хромосиліцидними покриттями до високотемпературної корозії пов'язана з різними складом і структурою їхніх дифузійних шарів та виявлено, що оксид силіцію, який, розташований на межі розподілу карбідна фаза – твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі, виконує роль бар'єрного шару, запобігає проникненню кисню вглиб покриття та не дає можливості утворюватися в ньому крихким та корозійно нестійким оксидам заліза. В роботі наведено параметричну діаграму жаростійкості хромосиліційованої сталі 45, яка дозволяє провести оцінку її довговічності при різних температур (800 - 1000 °С) та тривалості витримки в атмосферному повітрі.

Результати корозійних та електрохімічних випробувань показали, що швидкість корозії хромосиліційованих сталей та захисна дія дифузійних покриттів залежить від природи агресивного середовища, від виду деполяризації корозійного процесу, тривалості досліджень. Встановлено, що при корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної та хлоридної

кислот) отримані хромосиліцидні покриття мають невисоку захисну дію. Вище захисну дію вони мають при корозії з кисневою (розчини солей) та киснево-водневою (оцтова кислота) деполяризацією та значно вищою – в умовах окисної деполяризації за рахунок відновлення аніонів кислоти (розчини нітратної кислоти).

У **п'ятому розділі** запропоновано способи підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в водних агресивних середовищах за рахунок окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосферному повітрі або введення у розчини кислот окисника - молібдату натрію. Показано, що ізотермічна витримка хромосиліцидних покриттів протягом двох годин при температурі 1023K або ведення окисника (молібдату натрію) забезпечує ступінь захисту сталей на рівні 94,1-99,8%.

На основі проведених досліджень, з метою підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей, автором було запропоновано спосіб нанесення дифузійних покриттів (деклараційний патент України на винахід «Спосіб нанесення силіцидних покриттів» № 62739А).

Загальні висновки відображають основні результати досліджень.

У **додатках** наведено список опублікованих праць, а також акт лабораторних випробувань стійкості сталевих деталей, які пройшли обробку шляхом дифузійного хромосиліціювання.

8. Зауваження до дисертаційної роботи.

Разом із тим дисертаційна робота Янцевич К. В. не позбавлена окремих недоліків і дискусійних питань.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Дисертаційна робота цікава та багатогранна, проте для рівня кандидатської дисертації мета роботи спрямовується на вирішення наукового завдання, а не проблеми.

2. Слід зазначити дуже докладний опис висновків та наукової новизни, варто їх зробити більш лаконічними.

3. У першому розділі - літературний огляд, бажано було використовувати більше посилань на подібні роботи зарубіжних авторів.

4. У висновках до розділу 3 в п.5 наведені дані по концентрації силіцію в дифузійних шарах на вуглецевих сталях, але немає по кількості хрому та заліза.

5. Видається більш логічним навести реальний елементний склад використовуваних зразків вуглецевих сталей.

6. Поляризаційні криві по впливу часу експозиції хромосиліцидних покриттів наведено тільки для 10% сульфатної кислоти (рисунок 4.25) і було б доречно, для порівняння, привести такі ж самі криві і у 10% хлоридній кислоті.

7. В тексті зустрічаються не точності. Градусна міра температури наведена то в градусах К, то в градусах °С. Бажано було привести до однієї системи.

Разом з тим, вказані вище зауваження не мають принципового значення, скоріше носять стилістичний, технічний характер і шляхи подальшої роботи та не зменшують наукову та практичну цінність результатів роботи.

9. Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Янцевич К.В. за темою «Протикорозійний захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію», є завершеною науковою роботою, яка за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених експериментальних досліджень, їх науковою та

практичною цінністю задовольняє чинним вимогам до роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

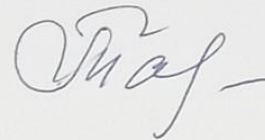
Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.14 – «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії», не містить академічного плагіату, реферат об'єктивно та достатньо повно відображає зміст дисертації.

В працях автором відображені та аргументовані основні положення проведеного дослідження, його наукова і практична значимість. Із наукових праць, опублікованих у співавторстві, у роботі використано лише ті поняття, розрахунки та положення, які становлять особистий внесок автора.

Висловлені зауваження ні в якому разі не зменшують наукового значення виконаних досліджень, а сама дисертаційна робота відповідає вимогам до наукового ступеня кандидата технічних наук, зокрема, пунктам 9, 11 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р. №567, а Янцевич Кароліна Віталіївна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Офіційний опонент

завідувачка кафедри будівництва,
урбаністики та просторового
планування Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля
доктор технічних наук, професор



Галина ТАТАРЧЕНКО

Підпис Татарченко Г.О. засвідчую.
Вчений секретар СХУ ім. В. Даля



Григорій БОЙКО