

ВІДГУК

офіційного опонента

к.т.н., старшого дослідника **Клименка Анатолія Володимировича**
на дисертаційну роботу **Янцевич Кароліни Віталіївни**
**«Протикорозійний захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями на
основі хрому та силіцію»,**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Оцінка актуальності теми дисертаційної роботи.

Проблема захисту металів є однією з найважливіших, оскільки втрати металофонду внаслідок корозії оцінюються від 10 до 20% річного виробництва сталі. Значний відсоток корозійних втрат приходить на руйнування металів внаслідок їх роботи в умовах експлуатаційного зносу, в тому числі під час трибомеханічних процесів. Останні пов'язані з незворотною трансформацією поверхневих шарів металів від одночасної фізико-хімічної та механічної взаємодії під час їх фрикційного контакту в корозивних середовищах.

Для захисту сталей перспективним є використання металевих дифузійних покриттів, порівняння ефективності яких потребує систематизації та узагальнення практично важливих результатів. Наразі актуальним є вирішення проблеми захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі, електрохімічної корозії у водних агресивних середовищах нанесенням дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію.

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

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

Дослідження за темою дисертаційної роботи виконані 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».

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи Янцевич К.В. забезпечується значним обсягом експериментального матеріалу, коректно вибраними методами дослідження, ґрунтовним аналізом і узагальненням одержаних експериментальних даних. Отримані автором результати досліджень узгоджуються з відомими висновками інших дослідників.

Основні положення та висновки дисертації обговорені на авторитетних міжнародних конференціях, таких як 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Німеччина, 2002); «EUROCORR - 2003» (Угорщина, 2003); «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (Львів, 2005); «Молодіжний електрохімічний форум – 2009» (Харків, 2009); II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2009); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8, 10» (Київ, 2018 та 2020); VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2020); XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021» (Львів, 2021); 9

електрохімічний з'їзд (Київ, 2021); VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві» (Суми, 2021); «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів» (Львів, 2022); Всеукраїнська науково-технічна конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2023); конференція молодих вчених ІЗНХ – 2023 (Київ, 2023).

Впровадження результатів дослідження та їх практична цінність підтверджена актом лабораторних випробувань.

Загальна характеристика дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Янцевич К.В. складається з анотації, списку опублікованих праць за темою дисертації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Текст містить 28 таблиць та 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, проаналізовано засоби протикорозійного захисту конструкцій металевими покриттями та інгібіторами корозії, сформульовано мету, а також завдання дослідження.

У *другому розділі* наведена характеристика досліджуваних матеріалів та модельних середовищ, описано обладнання та експериментальні методи, в тому числі, корозійні та металографічні.

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. Наведено модель формування хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях.

У *четвертому розділі* наведено результати впливу процесу хромосиліціювання на високотемпературну корозію в атмосферному повітрі та корозійно-електрохімічні дослідження у розчинах солей та кислот.

Встановлено, 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. Дослідження впливу температури та тривалості експозиції на процес окиснення сталей з покриттями дало змогу автору побудувати параметричну діаграму жаростійкості.

Показано, що корозійна стійкість хромосиліційованих вуглецевих сталей та захисна дія дифузійних покриттів залежать від природи агресивного середовища, характеру деполяризації корозійного процесу. Встановлено, що захисна дія покриттів суттєво залежить від природи розчинів і виду деполяризації корозійного процесу. Встановлено, що дифузійні покриття на основі хрому та силіцію проявляють невисоку захисну дію в умовах корозії з водневою деполяризацією (концентровані розчини сульфатної та хлоридної кислот), та більш високу – при корозії з кисневою (технічна вода, сольовий розчин) та змішаною киснево-водневою (оцтова кислота) деполяризацією, найбільшу захисну дію вони мають в концентрованих розчинах нітратної кислоти.

Представлені результати триботехнічних досліджень сталей з хромосиліцидними покриттями.

У *п'ятому розділі* досліджено вплив окиснення сталей з хромосиліцидними покриттями на їх корозійну стійкість в водних агресивних середовищах. Автором показано, що окиснення поверхневих шарів хромосиліцидних покриттів призводить до значного підвищення їх захисної дії і забезпечують ефективний протикорозійний захист вуглецевих сталей у водних розчинах кислот (сульфатної та хлоридної) на рівні 94,98-99,8%.

Загальні висновки відображають основні результати досліджень, відповідають завданням роботи та доповнюють пояснення наукової новизни.

Список використаних джерел містить 195 посилань, більшість з яких припадає на сучасні публікації.

У *додатках* містяться відомості про апробацію результатів дослідження, а також наведено список опублікованих праць.

Таким чином, обсяг роботи та її структура відповідає чинним вимогам до кандидатських дисертацій.

Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

Положення наукової новизни відповідають поставленим завданням наукової роботи.

Основними науковими здобутками в роботі можна вважати те, що теоретично обґрунтовано та експериментально показано механізм формування захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію для підвищення жаростійкості та корозійної стійкості вуглецевих сталей.

Зокрема:

- вперше запропоновано спосіб захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі та електрохімічної корозії у деяких водних агресивних середовищах шляхом їх дифузійного насичення

газовим методом хромом та силіцієм в єдиному технологічному циклі в атмосфері хлору. Термодинамічними розрахунками фізико-хімічних умов процесу комплексного насичення силіцієм та хромом вуглецевих сталей в середовищі хлору встановлено рівноважні склади газової і конденсованої фази, показана термодинамічна вірогідність протікання хімічних реакцій. На основі отриманих даних визначено і експериментально підтверджено оптимальний склад насичуючої суміші та температурні інтервали насичення. Запропоновано механізм формування дифузійних шарів.

- 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.

- 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.

- запропоновано способи підвищення захисної дії отриманих хромосиліцидних покриттів шляхом високотемпературного окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосферному повітрі або введення неорганічного окисника

(молібдату натрію) в розчині сульфатної та хлоридної кислот, що забезпечує перехід вуглецевої сталі в область стійкого пасивного стану.

Практична цінність отриманих результатів.

Янцевич К.В. було запропоновано спосіб нанесення захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію для підвищення жаростійкості і корозійної стійкості вуглецевих сталей, а також удосконалена реакційна камера для їх нанесення. Окрім того, дисертантом було запропоновано спосіб підвищення корозійної стійкості хромосиліційованих вуглецевих сталей в розчинах кислот.

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 фахових виданнях України, з яких 1 індексуються наукометричною базою даних Scopus та 1 стаття у виданні іноземної держави (країни ЄС), отримано 2 деклараційні 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 дисертації і відповідають вимогам МОН України, що висуваються до кандидатської дисертації.

Мова та стиль дисертації.

Дисертаційна робота написана державною мовою. Розподіл експериментального матеріалу на розділи є логічним. Застосована в роботі наукова термінологія є загальновизнаною. Стиль викладення результатів, нових

наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття і використання. Експериментальні дані проілюстровані графіками, таблицями, що сприяє розумінню викладених результатів. Якісні фотографії мікроструктур дають чітке уявлення про морфологію поверхні зразків сталі з покриттями.

Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Зауваження до дисертаційної роботи.

До розділу 1:

- бажано було б розширити літературний огляд посиланнями на зарубіжних авторів в іноземних виданнях.

До розділу 3:

- в тексті роботи описано та наведено механізм формування хромосиліцидного покриття для сталі 45. Бажано було б вказати, як відбувається формування хромосиліцидного покриття на сталі У10А.

До розділу 4:

- бажано було б навести дані електрохімічних випробувань (поляризаційні криві) по впливу часу експозиції для сталі з покриттям для 10% хлоридної, оцтової, нітратної кислоти, а не тільки для 10% сульфатної кислоти.

- бажано було б навести результати мікроструктурних та рентгеноспектральних досліджень сталі з покриттям після корозійних випробувань для 10% хлоридної, оцтової, нітратної кислот, а не тільки для 10% сульфатної кислоти.

До розділу 5:

- в роботі відсутні дослідження довготривалих корозійних випробуваннях у 10% розчинах сульфатної та хлоридної кислот по впливу неорганічного окисника на швидкість корозії сталі з покриттями.

До оформлення роботи:

- в тексті дисертації зустрічаються стилістичні помилки та неточності в оформленні підписів до рисунків та таблиць.

Зазначені зауваження не зменшують загальної позитивної оцінки та високої науково-практичної цінності дисертаційної роботи Янцевич К.В., яка вирішує проблему оцінювання ефективності дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію для протикорозійного захисту сталей при високотемпературній корозії в атмосферному повітрі та у різних водних розчинах солей та кислот.

Відповідність автореферату змісту дисертаційної роботи.

Автореферат за структурою та оформленням відповідає встановленим чинним вимогам. В ньому повноцінно відображені головні результати дисертаційної роботи та наукові здобутки автора.

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. Автореферат повністю відображає основні положення дисертаційної роботи. Оформлення дисертаційної роботи та автореферату відповідає чинним вимогам.

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.

Таким чином вважаю, що представлена робота відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, зокрема, пунктам 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 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.

Старший науковий співробітник
відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів
лабораторії криміналістичних досліджень
Київського науково-дослідного інституту
судових експертиз
Міністерства юстиції України
к.т.н., старший дослідник



Анатолій КЛИМЕНКО