

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
ВИНАРА Василя Андрійовича
“НАУКОВІ ОСНОВИ ФРИКЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛІВ
ЗА ДІЇ КОРОЗІЙНОГО ТА ВОДНЕВОГО ЧИННИКІВ”,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за
спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Актуальність роботи.

Триботехнічні проблеми, які пов'язані із незворотною трансформацією поверхневих шарів металів від одночасної фізико-хімічної та механічної взаємодії під час їх фрикційного контакту в корозивних середовищах, є важливим питанням підвищення надійності машин і механізмів. Це також питання довговічності вузлів тертя та забезпечення стабільного функціонування трибосистем. Трибокорозія охоплює синергічні ефекти між механічними, хімічними й електрохімічними процесами. Відтак втрати маси металу не вдається визначати простим додаванням механічного зношування та корозії, які можна визначити окремо. Часто під час трибокорозії мають місце перетворення поверхневих шарів металів унаслідок наводнювання, зокрема в сірководеньєвмісних середовищах. Таке є одним із чинників, що ускладнюють встановлення впливу кожного з них.

В останнє десятиріччя дослідники трибокорозії наголошують на необхідності розділенні процесів корозії та зношування. Проте виникають труднощі з визначення синергічної компоненти трибокорозії. Окрім того, під час дослідження процесів трибокорозії часто не розділяють вплив анодного розчинення свіжооновленої поверхні та катодних процесів, зокрема, виділення водню та його абсорбцію. Мало описано питань сумісної дії електрохімічних процесів та фрикційної взаємодії на утворення та трансформування вторинних структур і їх впливу на механізм трибокорозії. Отже, розроблення нових наукових основ фрикційної взаємодії металів з

урахуванням корозійного та водневого чинників є важливим науковим і прикладним питанням у галузі хімічного опору матеріалів. Відтак дослідження, що спрямовані на їх вирішення є актуальною науково-практичною проблемою, що покладено в основу дисертаційної роботи Винара В.А.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується її скерованістю на науково-дослідні роботи, виконані здобувачем у межах держбюджетних тем МОН України, зокрема такі: “Дослідження впливу водню на контактну взаємодію та руйнування металевих поверхонь у процесі тертя” (№0110U000430), “Встановлення закономірностей впливу водню на структурно-фазовий стан, властивості та трибологічну поведінку поверхонь металевих трибопар” (№0113U003420), “Встановлення закономірностей трансформації поверхневих шарів корозійнотривких сталей та композиційних матеріалів на нікелевій основі від фрикційного контакту в корозивних середовищах” (№0116U004949), “Дослідження трибокорозійної поведінки розроблених інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України матеріалів для деталей пар тертя герметичних насосів і оптимізація їх структури для підвищення корозійної тривкості” (№0113U004216) у яких здобувач був науковим керівником.

Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрутованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Винара В. А. забезпечується творчим аналізом джерел наукової та науково-технічної літератури з питань впливу корозійного та водневого факторів на трибокорозію металів та механізми фрикційної взаємодії. Проаналізовано головні методичні підходи досліджень трибокорозійних характеристик матеріалів, показано їх недоліки та переваги.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих у дисертації висновків підтверджується використанням комплексу сучасних фізичних, і

фізико-хімічних методів досліджень, зокрема таких: трибокорозійних, електрохімічних і гравіметричних, склерометрії, профілометрії, наноіндентування, двохкрокової фазозсутої інтерферометрія, X-променевого аналізу; оптичної та сканівної електронної мікроскопії та енергодисперсійним X-променевим мікроаналізом і системою аналізу картин дифракції відбитих електронів.

Це дало змогу дисертантці одержати нові наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки.

Наукова новизна.

Наукову новизну становить, насамперед, розвинуті наукові основи трибокорозії сталей, сплавів і чистих металів, що враховують їх наводнювання під час корозії і запропоновані підходи до вибору методів. Серед одержаних наукових положень, закономірностей та залежностей, доцільно відзначити такі:

- розроблений та науково обґрутований новий метод оцінювання швидкості утворення і руйнування вторинних структур в умовах трибокорозії та прогнозування механізмів руйнування металів, який ґрунтуються на співставленні потенціалів корозії, трибокорозії та свіжооновлененої поверхні;
- встановленні того, що катодна поляризація, залежно від величини, двозначно впливає на руйнування сплаву Д16Т за трибокорозії: за поляризації в межах потенціалів корозії і свіжооновленої поверхні гальмується корозія та корозійно-механічне зношування, зі зміщенням потенціалу у від'ємніший бік – інтенсифікуються трибокорозійні процеси через приповерхневе підлужнення середовища внаслідок водневої деполяризації;
- виявленні того, що фрикційна взаємодія за анодної поляризації спричиняє зростання схильності сталі 08Х18Н10Т до пітингоутворення;

- виявленні того, що механізми трибокорозії технічно чистих металів (алюміній, мідь, залізо, нікель, ніобій, цирконій, титан) за водневої деполяризації визначають властивості вторинних структур, які формуються під час фрикційної взаємодії за впливу водню;
- встановленні того, що за сумісної дії наводнювання та тертя пришвидшуються дифузійні процеси в аморфній нікель-фосфорній структурі покриття, що призводить до утворення у поверхневих шарах зміцнююальної фази Ni_3P , яка підвищує його зносотривкість.;
- встановлено того, що на відміну від класичної трибології, під час трибокорозійних процесів знижується коефіцієнт тертя за інтенсифікації зношування, внаслідок зміни властивостей поверхні під дією водневого і корозійного чинників і формування вторинних структур .

Практичне значення дисертаційної роботи.

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

- новий спосіб вимірювання електродного потенціалу металів під час фрикційної взаємодії у корозивних середовищах, що дало можливість підвищити точність вимірювання трибопотенціалу, зокрема у низькопровідних середовищах, та спосіб визначення інтенсивності зношування схильних до пасивування матеріалів за струмами поляризації в умовах трибокорозії;
- встановлена ефективність використання гальванічних композиційних нікелевих покріттів для захисту від трибокорозії алюмінієвого сплаву Д16Т низьколегованої сталі 17Г1СУ у кислих розчинах;
- встановленні ефективності плазмового наплавлювання порошками на основі Fe–Ni для відновлення та підвищення робоздатності поверхонь елементів запірної арматури у сірководневих та амонійних середовищах;
- запропоноване використовувати наночастинок срібла та фосфатів цинку та магнію як додатків до мастильних матеріалів, що працюють у вузлах бурових доліт.

Підтвердженням практичної значимості дисертаційної роботи є 2 патенти України на корисну модель.

Оформлення дисертаційної роботи.

У *першому розділі* викладено аналіз існуючих джерел наукової літератури щодо сучасних уявлень про вплив корозійного та водневого факторів на трибокорозію металів та механізми фрикційної взаємодії. Проаналізовано методичні підходи, які найчастіше використовують для дослідження трибокорозійних характеристик матеріалів, показано їх основні недоліки та переваги. Проаналізовано сучасні підходи для підвищення опору руйнуванню трибоспряженъ. У *другому розділі* наведено об'єкти та описано методи досліджень, режими нанесення та характеристики гальванічних, плазмово-порошкових і газотермічних покріттів. Наведено методики електрохімічних досліджень та склад розчинів, в яких проводили випробування металевих зразків. *Третій розділ* охоплює електрохімічні дослідження процесів трибокорозії металів. Показана ефективність використання капілярного зонда для вивчення характеру зміни електродного потенціалу за фрикційної взаємодії поверхонь у корозивних середовищах, зокрема таких, що характеризуються низькою електропровідністю. Наведено використання запропонованої нової методики визначення інтенсивності руйнування за фрикційного контакту у корозивно-активному середовищі металів, що пасивуються, за змінами струмів поляризації. Зроблено узагальнюючий висновок, що за значенням електродного потенціалу можна оцінювати механізм руйнування та швидкість утворення вторинних структур за трибокорозії металів, що пасивуються у корозивних середовищах, зокрема сплавів алюмінію. У *четвертому розділі* наведено закономірності впливу зовнішньої поляризації сплаву Д16Т та сталі 08Х18Н10Т на їх трибокорозію. Показано, що за фрикційної взаємодії сплаву Д16Т із корундовою кулькою у “кислому дощі” за зворотно-поступального руху змінюється характер катодних процесів. Так, за анодної поляризації фрикційна взаємодія викликає зростання струмів корозії у ~5 разів. За катодної поляризації від -0,425 В до

-1,0 зростає ширина треку на ~25%, що пояснено зменшенням швидкості процесів електрохімічного окиснення та формуванням менш стійкої пасивувальної плівки, що легше руйнується індентором та діє як абразив. Зроблено узагальнюючий висновок, що під час трибокорозії сталі 08Х18Н10Т і сплаву Д16Т анодна поляризація сприяє розчиненню матеріалу, знижуючи коефіцієнт тертя та інтенсифікуючи втрати матеріалу. Водночас, вплив катодної поляризації неоднозначний, оскільки водень, що виділяється під час катодних реакцій за корозії металів по-різному може змінювати їх властивості, й отже механізми фрикційної взаємодії. *П'ятий розділ* включає результати досліджень електролітичного наводнювання в кислому розчині (на основі сульфатної кислоти) під час фрикційної взаємодії таких технічно чистих металів: алюмінію, міді, заліза, нікелю, ніобію, цирконію, титану з інертним контртілом (кулька Al_2O_3). Виявлено зміну триботехнічних характеристик та механізмів фрикційної взаємодії контактуючих поверхонь у корозійно активних середовищах за дії водневого чинника. Зроблено узагальнення, що на фрикційну взаємодію поверхні ферито-перлітних сталей суттєво впливає дифузійно рухливий водень, який спричиняє зміни у поверхневих шарах, особливо під час десорбції.. У *шостому розділі* наведено результати досліджень впливу водневого та корозійного чинників на трибокорозійну поведінку гетерогенних гальванічних покриттів (Ni-B та Ni-P) і шарів, нанесених методом плазмово-порошкового наплавлення, з метою використання їх для підвищення опору корозійно-механічному зношуванню. Зроблено висновок, що для захисту від трибокорозійного руйнування поверхонь сталей ефективно використовувати захисні покриття, які суттєво можуть знизити негативний вплив сумісної дії корозії та наводнювання на фрикційну взаємодію. Запропоновано використовувати плазмове покриття на основі порошку 08Х17Н3С3Р3 для відновлення та підвищення роботоздатності поверхонь засувок фонтанної арматури. У *сьомому розділі* наведені наведені результати корозійних та трибокорозійних дослідження твердих композиційних матеріалів системи WC-Ni з додаванням 2-4% графіту та легованих карбідом ванадію у 3%-ому розчині

NaCl за різного показника pH. Виявлено, що параметри тертя і зношування сплавів, легованих карбідом ванадію, переважно є гіршими, ніж нелегованих в усіх досліджуваних середовищах. Пояснено, що таке зумовлено нижчою корозійною тривкістю нікелевої зв'язки, що призводить до часткового її розчинення у середовищі, та викришування зерен карбідів, які, при потраплянні у зону тертя, виконують роль додаткового абразиву. У восьмому розділі наведено результати впливу модифікування середовищ інгібіторами та наночастинками на трибокорозію сплаву та сталей. Показано, що одним із методів підвищення роботодатності вузлів тертя є модифікування середовищ протикорозійними наночастинками срібла. Досліджено вплив концентрацій останніх (0, 40, 100 та 400 ppm) на трибокорозійні характеристики пари тертя сталь 20 – ШХ15 у дистильованій воді. Притім виявлено, що концентрації наночастинок срібла навіть за 40 ppm зменшують коефіцієнт тертя та ширину доріжки на ~15 %.

Дисертація написана у логічній послідовності з використанням джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою роботи.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації викладено у 38 наукових статтях, з яких 14 – у журналах, що включені до міжнародних наукометричної бази даних Scopus, два патенти України на корисну модель.

Дисертація Винара В. А. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі з розроблення нових наукових основ фрикційної взаємодії металів з урахуванням корозійного та водневого чинників.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Зауваження до дисертації.

До розділу 1.

1. Мало уваги приділено аналізу літератури з механічних характеристик і протикорозійної тривкості нанокристалічних металевих

покриттів і металевих нанокомпозиційних покриттів. Останні, як свідчать новітні публікації в рази підвищують зазначені характеристики поверхні виробів, вузлів тощо.

2. В оглядах 1.1.1. Вимірювання електродного потенціалу, 1.1.2. Гальванічний метод, 1.1.3. Потенціостатичний метод наводиться посилання лише на одну статтю [13], що непереконливо для використання таких методів у дослідженнях. В 1.1.4. Потенціодинамічний метод не наведено жодного посилання.

До розділу 2.

1. Для густини струму наведено різні позначення Δk , (A/dm^2) (cc.81, 84) та i , (A/dm^2) (c.82). Перше позначення в науковій літературі не зустрічається.

До розділу 3.

1. На схемі виникнення струмів поляризації при трибокорозійних дослідженнях (рис.3.12) не зовсім коректним є позначення навантаженої та ненавантаженої зон як анод і катод. Адже, фактично це не електроди, а відповідно анодні та катодні ділянки.

До розділу 4.

1. Констатуючи “Анодна поляризація, інтенсифікуючи корозійні процеси, пришвидшує утворення вторинних структур ...” (c.149), не наведено перебіг можливих електрохімічних і хімічних реакцій, що дало б змогу аргументовано пояснити наведені процеси.

2. Незрозумілими є два твердження “За потенціалу поляризації -1,100 В відбувається гальмування корозійних процесів ...” (c.154) і “Причиною цього є приповерхневе підлужнення середовища внаслідок зростання швидкості водневої деполяризації. Як наслідок, прискореному розчиненню підлягає матриця...”, які суперечать один одному (c.155).

До розділу 5.

1. Констатуючи “На поверхні тертя ненаводненого металу виявлено сліди пластичної деформації та дрібнодисперсні продукти зношування по

границі доріжки тертя – внаслідок руйнування оксидної плівки” (с.198), не зазначений можливий склад плівки. Адже, залежно від значення анодного потенціалу титан утворює оксиди змінного складу Ti_xO_y з різним вмістом $Ti(II)$, $Ti(III)$, $Ti(IV)$. Відповідно різними будуть властивості оксидної плівки.

До розділу 6.

1. У підрозділі 6.2.1 “Вплив термічної обробки на структуру та мікротвердість гальванічних та хімічних покріттів” не вказано розмірів частинок бору, які використовували в електроліті-сусpenзії для осадження КЕП $Ni-B$ та вмісту бору в покрітті. Адже, без таких даних складно робити узагальнюючий висновок про механічні характеристики покріттів.

2. Вказуючи на “Відсутність ліній бору – свідчить про аморфний стан його структури ... ” (с.256), не зазначено про X-променеве дослідження вихідного порошку бору.

До розділу 7.

1. Характеризуючи поведінку псевдосплаву $BH20$ “Для сплаву $BH20$ легованого графітом ($BH\ 20Gr2$) спостерігається інтенсивне розчинення подібне за характером до нелегованого матеріалу” (с.271), не наводяться можливі електрохімічні та хімічні реакції з утворенням продуктів корозії.

2. Чим пояснюється “Найвищу корозійну тривкість досліджуваних матеріалів виявлено у лужному середовищі з $pH\ 9,9 \dots$ ” (с.279). Адже, карбід WC , частка якого в покрітті є найбільшою, анодно розчиняється в лужному середовищі з утворенням вольфрамату.

Загальні зауваження.

Дисертант не завжди дотримується номенклатури: азотної кислоти (с.81) замість нітратної кислоти; натрій лимоннокислий (с.81) замість натрію цитрат. Некоректною є назва хлор-срібний електрод порівняння (сс. 115, 116, 121), оскільки він є фактично хлорид-срібним. Некоректною є назва “карбід-вольфрамовий твердий сплав” (підпис до рис. 2.3), оскільки це псевдосплав, або “композиційний твердий матеріал системи $WC-Ni$ ” (автор паралельно використовує таку назву).

Висновки.

Дисертаційна робота Винара В. А. "Наукові основи фрикційної взаємодії металів за дії корозійного та водневого чинників" є завершеним науковим дослідженням. Наведені зауваження не впливають на високий науковий рівень і практичну цінність роботи. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв'язання важливої науково-практичної проблеми у галузі хімічного опору матеріалів.

За актуальністю, науковою новизною, цінністю наукових і практичних положень, рівнем узагальнення та висновків дисертаційна робота повністю відповідає встановленим вимогам п. 9, 10, 12 "Порядку присудження наукових ступенів" затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня, а її автор – Винар Василь Андрійович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Офіційний опонент,

професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету "Львівська політехніка",
доктор технічних наук (05.17.03), професор

O. I. Кунтій

Підпис проф. Кунтого О.І. засвідчує

Вчений секретар

Національного університету
"Львівська політехніка", доцент



R. Б. Брилинський