

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гаврилюк Марії Романівни "РОЗРОБЛЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ЗМАЩУВАЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНОЇ РІДИНИ ПІДВИЩЕНОЇ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ДІЇ ДЛЯ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ВИСОКОМІЦНИХ СТАЛЕЙ", представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

При механічній обробці високоміцних сталей та у міжопераційному періоді використовують змащувально-охолоджуючі рідини (ЗОР), які покращують механічну обробку і забезпечують протикорозійний захист. Недоліками оливних ЗОР з хлор- і сульфуровмісними присадками є недостатня охолоджувальна здатність, висока вартість, пожежонебезпечність, токсичність, що призводить до погіршення корозійного стану станочного парку та екології. Найбільш раціонально при механічній обробці сталей використовувати водні ЗОР, удосконалити які можливо шляхом зниження їх корозійної активності. Перспективною сировиною для створення таких ЗОР є рослинні олії (соняшникова, ріпакова), які здатні до біодеградації та виробляються в Україні.

Таким чином, дисертаційна робота Гаврилюк М.Р., мета якої полягала у розробленні екологічно безпечної ЗОР з підвищеними протикорозійними властивостями на основі рослинної олії для захисту від корозії деталей та обладнання в міжопераційний період, зниження опору механічній обробці високоміцних сталей, покращення санітарно-гігієнічних показників, що сприятиме охороні довкілля, є актуальною.

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

Робота Гаврилюк М.Р. виконана у рамках відомчого замовлення НАН України - НДР 20-347 «Розроблення змащувально-охолоджуючих рідин для ефективної обробки сталей за нормальних температур» (№ державної реєстрації 0106U004817, 2006 р.); цільової програми наукових досліджень

ВФТПМ НАН України «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки» - НД 20-366 «Розробка нових модифікованих високоазотних хромомарганцевих сталей для тривалої експлуатації в середовищі водню сучасних та перспективних високоміцних турбоагрегатів» (№ державної реєстрації 0107U004061, 2007-2009 рр.) та НД 20-2.55 «Розроблення екологічно чистої змашувально-охолоджуючої рідини для механічної обробки сталей бандажів та роторів енергоустановок ТЕС та АЕС» (№ державної реєстрації 0112U002780, 2012-2016 рр.).

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи Гаврилюк М.Р. забезпечується достатнім обсягом експериментального матеріалу, коректно вибраними методами дослідження, застосуванням сучасного обладнання, ретельним аналізом одержаних експериментальних даних.

Основні положення та висновки дисертації обговорені на авторитетних міжнародних конференціях, таких як «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів» (Львів, 2010, 2014 р.р.), «Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення і експлуатації машинобудівних конструкцій» (Львів, 2012, 2016 рр.), міжнародних конференціях з обробки різанням (Wrocław, 2012 р.; Rzeszow, 2016 р.) та ін.

Достовірність практичних рекомендацій підтверджена патентами на корисну модель (Концентрат змашувально-охолоджуючої рідини для механічної обробки високоміцних сталей: пат. 89417 України та Концентрат змашувально-охолоджуючої рідини для механічної обробки сталей: пат. 106988 України) та актом впровадження на підприємстві «Навігатор Л», затвердженому у чинному порядку.

4. Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота Гаврилук М.Р. складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 137 сторінках друкованого тексту, у тому числі 24 таблиці та 36 рисунків, 164 джерел на 18 сторінках. Обсяг роботи та її структура відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій.

Автореферат відображує основний зміст дисертації і дозволяє скласти повне уявлення про роботу.

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, показано зв'язок роботи з науковими темами, сформульовано мету та задачі роботи, зазначено її наукову новизну та практичну цінність, особистий внесок здобувача в наукових працях.

У першому розділі зроблено аналіз науково-технічної літератури щодо інгібіторів корозії, які традиційно використовують при виробництві та експлуатації ЗОР, використання ЗОР для процесів механічної обробки високоміцних сталей, впливу рослинної сировини на захист та механічну обробку сталей. Зроблено оцінку використання у промисловості ефективних екологічно безпечних ЗОР на основі рослинної сировини та показано, що вони є ефективні та екологічно безпечні з екологічної точки зору. На підставі цього визначені напрямки дисертаційного дослідження.

У другому розділі наведено характеристику матеріалів (соняшникова, ріпакова олії, сталі 38ХНЗМФА та 12Х18АГ18Ш) та описано методи і методики проведення експерименту, серед яких хімічні, корозійні, спектральні, визначення адсорбційних властивостей сполук та трибологічних характеристик ЗОР, комп'ютерні розрахунки та прогнозна токсикологічна оцінка.

У третьому розділі описано одержання ЗОР підвищеної протикорозійної дії до складу яких входить концентрат, одержаний модифікацією рослинних олій амінами (триетаноламін та моноетаноламін). Також представлені термограми зразків запропонованих ЗОР у порівнянні з

ЗОР на основі нафтової оливи. Встановлено, що термотривкість змащувально-охолоджувальних рідин на основі соняшникової та рапсової олій вища, ніж на основі нафтової оливи. Втрата половини маси відбувалася при температурі на 60 – 40°C вище. У даному розділі також представлені розрахунки ГДК та ОБРВ для нітрогеновмісного компонента ЗОР, показана її екологічна безпечність.

Четвертий розділ містить результати корозійних досліджень розроблених ЗОР, зокрема визначення оптимального вмісту концентрату, порівняння ступеню захисту з ЗОР на основі нафтової оливи для сталей 38ХН3МФА та 12Х18АГ18Ш. При цьому результати наведені для зразків з полірованою поверхнею та зразків із свіжоутвореною поверхнею після механічної обробки в ЗОР. Також в цьому розділі спектральними методами доведено утворення на поверхні сталі захисної наноплівки та запропоновано її модель.

У п'ятому розділі наведені результати трибологічних досліджень та ефективності впливу розроблених ЗОР на процеси тертя та різання. Показано, що використання запропонованих ЗОР дозволяє збільшити тривалість свердління зразка сталі на 60%, а при точінні величина зносу інструмента зменшується в 2 рази.

Після кожного розділу зроблено узагальнення представлено матеріалу та наведені висновки.

5. Наукова новизна отриманих у роботі результатів, сформульованих положень та висновків

В дисертаційній роботі Гаврилюк М.Р. вперше запропоновано нові екологічно безпечні ЗОР з підвищеною протикорозійною дією, які являють собою композиції на основі соняшникової та ріпакової олій та містять продукт переестерифікації тригліцеридів триетаноламіном або продукт амінування моноетаноламіном. Обґрунтовано вміст концентрату у робочій рідині – на рівні 3% за масою.

Показано, що ступінь захисту сталі 38ХНЗМФА при корозії у водному середовищі за присутності розроблених ЗОР досягає 92%. Встановлено механізм дії запропонованих ЗОР, який полягає у хемосорбції на поверхні сталі речовин, які утворюються при переетерифікації тригліцеридів триетаноламіном та при їх амінуванні моноетаноламіном. Розраховано ємність моношару, яка при застосуванні ЗОР на основі соняшникової та ріпакової олії становить $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² та $4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/м² відповідно; його товщину (до 3,2 нм). Також на основі даних Оже-спектроскопії запропоновано модель структури наноплівки на поверхні сталі.

Вперше на підставі дериватографічних досліджень змодельовано поведінку ЗОР в зоні контакту деталь-інструмент та інструмент-стружка і показано, що зразок ЗОР на основі соняшникової олії виявляє вищий порівняно зі зразком ЗОР на основі нафтової оливи опір термодеструкції.

Вперше встановлено істотний протикорозійний захист за застосування ЗОР на основі соняшникової олії під час механічної обробки високоміцних сталей, який поєднаний з підвищенням тривкості інструменту під час точіння сталі 38ХНЗМФА (в $\sim 1,6$ рази) та збільшенням швидкості свердління сталі 12Х18АГ18Ш (в $\sim 1,3$ рази), порівняно з ЗОР на основі нафтової оливи.

Обґрунтовано доцільність використання рослинних олій для виробництва ЗОР, що забезпечить покращення екології довкілля та умов праці. Здійснено екологічну оцінку синтезованих ЗОР за основними показниками: гранично допустима концентрація речовини у повітрі робочої зони, в атмосферному повітрі, у воді, у ґрунті; орієнтовно безпечні рівні впливу речовини. Розроблені ЗОР віднесені до речовин 4 класу небезпеки.

6. Значення одержаних результатів

Автором дисертаційного дослідження розроблено нові концентрати та запропоновано ЗОР підвищеної протикорозійної дії (патенти на корисну модель №89417 та №106988), які використовують для механічної обробки високоміцних сталей.

Встановлено оптимальний склад ЗОР на основі рослинних олій (3%-на водна емульсія), випущено дослідну партію концентрату та здійснено промислову перевірку ЗОР на ТзОВ «Навігатор Л» (м. Бориспіль).

Показана можливість використання розроблених ЗОР у технологічних процесах обробки свердлінням та проточуванням роторних (38ХН3МФА) та бандажних (12Х18АГ18Ш) сталей в умовах машинних залів електростанцій під час планових та аварійно-відновлювальних робіт, підтверджено їх післяопераційний захисний ефект від корозії сталі 38ХН3МФА.

7. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях

Основний зміст дисертаційної роботи Гаврилюк М.Р. відображено у 18 наукових працях, із яких 3 статті у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 7 у наукових фахових виданнях, 6 публікацій у матеріалах конференцій та 2 патенти України на корисну модель.

Опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації.

Анотування за змістом ідентичний до тексту та основних положень і висновків дисертаційної роботи.

8. Мова та стиль дисертації

Дисертаційна робота написана державною мовою, грамотно. Розподіл експериментального матеріалу на розділи є логічним. Застосована в роботі наукова термінологія є загальновизнаною. Стиль викладення результатів, нових наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття та використання. Експериментальні дані проілюстровані графіками, фотографіями, діаграмами, таблицями, що сприяє розумінню викладених результатів. Якісні фотографії поверхні дають чітке уявлення про вплив розроблених ЗОР при здійсненні процесів точіння.

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

9. Зауваження до дисертаційної роботи

1. При характеристиці вихідної сировини у табл. 2.1 (стор. 46) наведено склад ріпакової та соняшникової олій. Потребує або посилання на літературні джерела або зазначення методу дослідження у випадку власних результатів.

2. Представлений у 3 розділі матеріал викликає сумніви:

- на стор. 65 запропонована постадійна схема перетворень тригліцеридів рослинних олій. Одним з продуктів на стадії гідролізу і омилення запропоновано жирні кислоти, утворення яких, навіть як проміжного продукту, у лужному середовищі є малоімовірним;

- з міркувань наведених на стор. 65, 66 виходить, що основний продукт переестерифікації - моноестер олеїнової кислоти та триетаноламіну. Описана методика (стор. 49) призведе до утворення суміші речовин, в якій зазначена сполука лише один з компонентів. Доцільно було б навести не лише співвідношення компонентів при одержанні емульгатора (табл. 3.2 стор. 67), а й його склад (масові частки), встановлений, наприклад, хроматомас-спектрометричним аналізом;

- при модифікації олій амінуванням вказується, що відбувається приєднання моноетаноламіну за подвійним зв'язком (стор. 70). Згідно класичних уявлень, приєднання нуклеофільного реагенту за неполяризованим подвійним зв'язком є малоімовірним. Зміна інтенсивності розсіювання пучка світла та якісна реакція з нітропрусидом натрію не є обґрунтованим доказом утворення продукту приєднання. Більш вірогідним за умов реакції буде утворення амідів з розривом естерного зв'язку в процесі амінолізу. Висунуті припущення про будову продукту модифікації потребують експериментального підтвердження.

3. При обговоренні результатів електрохімічних досліджень у розділі 4:

- не співставлено дані (табл. 4.3 стор. 86) з результатами гравіметрії (табл. 4.1 стор. 83); не пояснено той факт, що для сталі 38ХНЗМФА коефіцієнти гальмування розраховані за струмом корозії нижчі ніж за даними гравіметрії (табл. 4.1 стор. 83), а для сталі 12Х18АГ18Ш - навпаки;

- позначення та масштаб на рис. 4.4 та рис 4.8 не дозволяють проаналізувати представлені дані;

- лише зовнішній вигляд поляризаційних кривих не є підставою для оцінки характеру впливу ЗОР на кінетику електродних процесів (стор. 87, 88) і для висновку про утворення корозивно тривкої суцільної плівки (стор. 88).

4. Для більш переконливого доказу товщини захисної плівки доцільно було навести розподіл елементів за глибиною сканування (табл. 4.8 стор.101). Міркування про «адсорбційний мультишар» (стор. 105) не підтвержені експериментально.

5. Незрозуміла доцільність наведених даних щодо розподілу електростатичного потенціалу на атомах молекул (рис. 4.21 та 4.22); ці дані в тексті не обговорюються.

6. Детальний опис методу розрахунку ємності моношару, його товщини, площі однієї молекули (стор. 96), доцільно було помістити у розділ 2 п.2.4, описання параметрів Оже-спектроскопії (стор. 100) – у розділ 2.8.

7. Варто було навести очікуваний економічний ефект від заміни ЗОР на основі нафтової оливи на ЗОР на основі рослинної олії та собівартість запропонованих змащувально-охолоджуючих рідин.

10. Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Дисертація Гаврилюк Марії Романівни «Розроблення екологічно безпечної змащувально-охолоджувальної рідини підвищеної протикорозійної дії для механічної обробки високоміцних сталей» є завершеною науково-дослідною роботою, що виконана на належному науковому та методичному рівні. Робота характеризується внутрішньою єдністю, написана грамотно з використанням сучасної наукової термінології.

Зазначені вище зауваження мають рекомендаційний характер і не зменшують загальної позитивної оцінки та науково-практичної цінності дисертаційної роботи Гаврилюк М.Р. Одержані в роботі результати забезпечують розв'язання важливої практичної проблеми протикорозійного захисту - розроблення екологічно безпечних змащувально-охолоджуючих рідин.

Дисертація за актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю одержаних результатів повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор Гаврилук Марія Романівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Офіційний опонент
доктор технічних наук, завідувач кафедри
хімії Чернігівського національного
педагогічного університету імені
Т.Г.Шевченка



Підпис І.М. Курмакової засвідчую
Начальник відділу кадрів Чернігівського
національного педагогічного університету
імені Т.Г.Шевченка

І.М. Курмакова

Л.Ф. Лук'яненко