

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ваганова-Вилькинса Артура Арнольдовича «Композиционные политетрафторэтилен-оксидные покрытия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы.

Модифицирование поверхности является важной задачей современной науки о материалах. Одним из наиболее перспективных методов следует считать плазменно-электролитную обработку (ПЭО) или микродуговое оксидирование (МДО). Подобное воздействие позволяет синтезировать на поверхности металлов вентильной группы наноструктурированные оксидные композитные слои, которые по многим показателям превосходят покрытия, сформированные иными методами. Сочетание функциональных свойств (высокая твёрдость, износ- и коррозионностойкость, электроизоляционные свойства, ряд специальных характеристик) делает возможным использование модифицированных изделий во многих областях промышленности. При этом все возможности метода, активное технологическое использование которого началось лишь в 90-х годах прошлого века, а также его многочисленные вариации изучены далеко не полностью. В последние десятилетия во всём мире проводятся интенсивные исследования в данной области, при этом особое внимание уделяется формированию композиционных, в частности, полимер-оксидных покрытий.

Тематика находится в русле приоритетных направлений развития науки и техники и соответствует целому ряду пунктов Перечня критических технологий Российской Федерации, определённых Указом Президента РФ от 7 июля 2011г. №899.

Всё перечисленное свидетельствует о несомненной актуальности темы, выбранной соискателем.

Автором были последовательно **решены следующие задачи:**

- установлено влияние концентрации дисперсных частиц ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсии в силикатном водном электролите на толщину, состав, морфологию и ряд характеристик формируемых покрытий;
- исследовано влияние дополнительной температурной обработки на характеристики покрытий;
- показана возможность применения разрабатываемого способа для введения в состав покрытий дисперсных неорганических частиц различной природы (графита, карбида титана и оксида алюминия).

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных апробированных методов и методик исследований, алгоритмов расчёта, исследовательской и контрольно-измерительной техники, большим объёмом проведенных экспериментов, апробацией на российских и зарубежных конференциях и в научной печати. Интерпретация результатов работы базируется на современных представлениях об основных механизмах ПЭО, удовлетворительно согласуется с результатами работ других авторов.

Научная новизна. На мой взгляд, научная новизна работы основывается на разработке и изучении одностадийного способа формирования методом ПЭО на алюминии и титане композиционных полимер-оксидных покрытий в электролитах суспензиях-эмульсиях.

Среди представленных научных результатов автор отмечает как наиболее существенные следующие:

1. Впервые показано, что покрытия на сплаве алюминия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном силикатном электролите с дисперсными частицами ПТФЭ размером ~1 мкм и силоксан-акрилатной эмульсией, имеют нетрадиционное для ПЭО-слоев строение. Основной массив покрытия толщиной до 100 мкм, состоит из

политетрафторэтилена и продуктов деструкции как частиц ПТФЭ, так и эмульсии. Переходной слой между металлом и полимерным покрытием имеет толщину ~10 мкм, содержит оксиды алюминия и кремния.

2. Установлено, что покрытия имеют развитую поверхность с порами размером в десятки микрон. Выдержка образцов на воздухе при температуре 200°C приводит к заполнению пор полимером, что способствует резкому повышению противокоррозионных характеристик покрытий. Воздействие более высоких температур (до 400°C) приводит к возгонке полимерного покрытия, в результате остается переходный оксидный слой толщиной ~ 10 мкм с параметрами, характерными для покрытий, формируемых в базовом электролите (без эмульсии и частиц ПТФЭ).

3. Выявлены закономерности влияния концентрации политетрафторэтилена и эмульсии в электролите на толщину, угол смачивания поверхности покрытий водой. Установлен фазовый и элементный состав покрытий, оценены их стойкость к механическому истиранию, адгезия к металлической основе.

4. Установленные в работе закономерности позволяют направленно формировать ПТФЭ-оксидные покрытия определенной толщины с заданным составом, строением и свойствами. Они закладывают научную основу развития одностадийных ПЭО-способов формирования функциональных композиционных полимер-оксидных покрытий на металлах вентильной группы в сложных водных электролитах суспензиях-эмульсиях (латексных дисперсиях).

Практическая ценность

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается патентованием способа получения композиционных полимер-оксидных покрытий на вентильных металлах и их сплавах, а также рекомендациями по применению разработанного процесса для

модифицирования деталей, работающих в узлах трения, в качестве гидрофобных покрытий, например, препятствующих обледенению.

Общая оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Ваганова-Вилькинс А.А., состоит из введения; литературного обзора (глава 1); описания материалов и методов проведения исследований (глава 2); обсуждения особенностей приготовления водного электролита суспензии-эмульсии с дисперсными частицами ПТФЭ и силоксан-акрилатной эмульсией, описания применения таких электролитов для формирования композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий, исследование их состава, строения, механических и защитных свойств, температурного поведения (глава 3); презентации экспериментального материала, подтверждающего возможность одностадийного формирования на алюминии и титане методом ПЭО не только ПТФЭ-оксидных покрытий, но и покрытий содержащие графит, карбид титана, оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (глава 4); общих выводов и списка литературных источников. Работа изложена на 144 страницах и содержит 63 рисунка, 17 таблиц и список литературы из 136 наименований.

В общем итоге соискателем доказана возможность одностадийного синтеза в процессе ПЭО оксидно-полимерных покрытий, обладающих приемлемым набором свойств. Кроме того, представляется весьма интересной гипотеза, описывающая механизм формирования покрытий (стр. 96), и подкрепляемая данными рентгенографических исследований (табл. 3.3). Следует также отметить большой объём проделанных автором экспериментальных исследований, в частности, состава, морфологии покрытий и форм нахождения углерода в них.

Основные результаты диссертации опубликованы в 15 публикациях, в том числе в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 патенте РФ, 10 материалах и тезисах докладов конференций.

Автореферат и представленные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на достаточно высоком уровне, полностью соответствует критериям, установленным действующим Положением о порядке присуждения учёных степеней и паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах 3, 5, 11.

В целом работа производит положительное впечатление, однако ей присущи и отдельные недостатки.

Замечания по работе.

1. На рис. 3.6 (рис. 3 автореферата) приведены снимки морфологии поверхности покрытий, сделанные при различных увеличениях, что затрудняет их сравнительный анализ.
2. В работе отсутствует обоснование выбора практически единственного использованного режима формирования ПЭО-покрытий на Al и Ti (эффективная плотность тока 0.05 А/см^2 в течение 20 мин). Это же относится и к выбору в качестве базового электролита водного раствора состава 10.6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л NaOH, а также введению в электролит именно 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии (некоторое повышение θ , рис. 3.11 б, вряд ли является весомым аргументом).
3. Требуют более детального обсуждения зависимости рис. 3.9 а (рис. 6 а автореферата). Отсутствие изменений при гальваностатическом процессе на участке напряжение искрения U_i – конечное напряжение на электродах (особенно, для концентраций порошка ПТФЭ более 30 г/л) требует пояснений. Рост покрытия неизбежно влечёт увеличение сопротивления в системе, и постоянство напряжения может свидетельствовать о прекращении формирования покрытия. В этом смысле было бы уместно сопоставление зависимостей напряжения на электродах и кинетики роста толщины покрытия.

4. Толщина покрытий, сформированных в базовом электролите, составляла для сплава алюминия и титана 10 ± 2 и 7 ± 2 мкм, соответственно. Толщина покрытий, сформированных в изучаемом электролите суспензии-эмульсии, составила, соответственно, 48 ± 6 и 104 ± 10 мкм на сплаве алюминия и титана. По утверждению соискателя, рост покрытий происходит преимущественно за счет расходования компонентов электролита суспензии-эмульсии. В этой связи представляется целесообразным изучение влияния выработки электролита на свойства покрытий.

5. Автором аппроксимированы экспериментальные результаты с получением эмпирических выражений (3.1 – 3.3). При этом, на стр. 71 отмечено, что физический смысл коэффициента b в выражении 3.2 на данный момент неясен. Замечания по этому поводу следующие. Во-первых, также не выяснен физический смысл коэффициентов A и d в выражениях 3.1 и 3.3. Во-вторых, судить о глубинной сути явлений, основываясь на ограниченном фактическом материале, было бы опрометчиво. Но было бы интересно, в-третьих, выслушать какие-либо соображения или гипотезы на этот счёт.

6. Рисунки 3.6 и 3.13, иллюстрирующие особенности морфологии покрытий, дублируют друг друга. Вероятно, было бы достаточным привести один раз более информативный рис. 3.13 и при необходимости давать на него отсылки.

7. Представляется не совсем удачным выбор метода испытания адгезии ПЭО-покрытий, которые в принципе имеют хорошее сцепление с основой. Кроме того, по изменению массы образцов на десятые доли процента с учётом неизбежной погрешности измерений практически невозможно нельзя проводить сравнительные оценки (рис.3.23). Также не понятно, как была определена потеря веса покрытий после УЗ воздействия (5-29%!)?

8. Некоторое несоответствие данных, представленных в таблицах 3.8 и 3.9.

9. Нечёткие формулировки научной новизны работы. Пункт 2 содержит довольно очевидные констатации, пункт 4 носит декларативный характер.

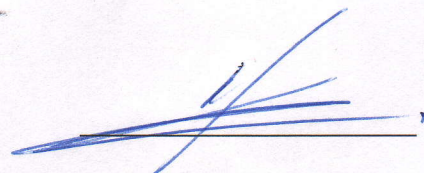
Указанные замечания, тем не менее, не снижают научной ценности и практической значимости диссертационной работы, не умаляют её достоинств.

Заключение по диссертации

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа Ваганова-Вилькинс Артура Арнольдовича является завершённой научно-квалификационной работой и в ней представлены научно обоснованные результаты, имеющие существенное значение для развития технологии плазменно-электролитной обработки материалов. Работа отвечает требованиям п.п. 9 – 14 Положения о присуждении учёных степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842, соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия, а её автор заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» ФБГОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники



Борис Львович Крит

109383, г. Москва, ул. Полбина, 45,
e-mail: bkrit@mail.ru +7(916)6772608

Подпись Крита Б.Л. удостоверяю:
Начальник отдела
диссертационных советов МАТИ

« ____ » _____ 2013 г.



М.В. Силуянова