

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Имшинецкого Игоря Михайловича «Композиционные покрытия на магниевом сплаве, формируемые на базе ПЭО-слоя с использованием неорганических и органических наночастиц», представленную в диссертационный совет Д 005.020.01 на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Внедрение наночастиц в тонкие плёнки, эпитаксиальные слои и покрытия является в настоящее время одним из перспективных способов улучшения характеристик функциональных материалов. Благодаря большей плотности поверхностных атомов, как физические свойства, так и химическая активность наноструктур отличаются от соответствующих свойств макроскопических объектов. Модификацией объёмных материалов при помощи наночастиц удаётся достичь существенных изменений как оптических и электрических свойств, так и механических характеристик.

В диссертационной работе Имшинецкого И. М. данный подход был использован для модификации защитных поверхностных слоёв, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО-слои в данной работе формировались на поверхности магниевых сплавов. Обладая рядом достоинств, которые делают их перспективными в различных отраслях промышленности, магниевые сплавы склонны к коррозии и требуют формирования на поверхности защитных покрытий. Несмотря на большое количество разработанных технологий создания таких покрытий, эту проблему всё ещё нельзя считать полностью решённой. Применение наночастиц для модификации ПЭО покрытий с целью улучшения их антикоррозионных и механических свойств является, несомненно, актуальной задачей современного материаловедения. Вследствие того, что сплавы магния находят всё большее применение в современной промышленности, от аэрокосмической отрасли и медицины до индустрии товаров массового потребления, данная работа обладает высокой практической ценностью. С другой стороны, исследования процессов формирования наноструктурированных материалов, установление зависимости физико-химических свойств плёнок с внедрёнными наночастицами от структуры, исследования характера распределения наночастиц и их стабильность в ПЭО-слоях имеют высокую научную значимость.

Таким образом, актуальность диссертационной работы Имшинецкого И. М. и решаемых в ней проблем и задач не вызывает сомнений, а тема, предмет и результат исследований являются важными для широкого круга исследователей.

Материал диссертации изложен на 119 страницах машинописного текста, содержит вводную часть, четыре главы, выводы и список цитированной литературы из 148 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, её научная новизна и практическая ценность, изложены основные защищаемые положения.

В первой главе приводится обзор литературы, посвящённой существующим на сегодняшний день способам формирования защитных покрытий магниевых сплавов. Подробно рассмотрено применение наноразмерных материалов, в том числе для модификации ПЭО-покрытий. На основе анализа литературы в конце главы сделан вывод о недостаточной изученности проблемы и приводится аргументация выбора наноматериалов, использованных в данной работе.

Вторая глава является методологической и посвящена детальному описанию подготовки образцов и наноматериалов, методов исследований и экспериментального оборудования.

В третьей главе приведены результаты исследований покрытий, полученных методом ПЭО и модифицированных наночастицами диоксида кремния, диоксида циркония и нитрида титана. В первом разделе описано приготовление электролита с наночастицами. Приведены исследования влияния ультразвуковой обработки, поверхностно-активных веществ и pH водного электролита на гидродинамический диаметр агрегатов частиц и их дзета-потенциал. Определены оптимальные условия для стабилизации наночастиц в электролите. Структура и элементный состав (в том числе, распределение элементов по толщине пленки) ПЭО-покрытий, содержащих наночастицы, рассмотрено в следующем разделе. На основе экспериментальных данных сделан вывод о положительном влиянии слоя, сформированного с помощью наноразмерных материалов, на антикоррозионные свойства образцов из сплава магния. Автор связывает данный эффект с уменьшением пористости покрытий. Далее приведены результаты исследований механических свойств модифицированных покрытий, а именно твёрдости, адгезионных свойств и износостойкости. Во всех случаях обнаружена тенденция положительного влияния внедрения наноматериалов в покрытия. В последнем разделе главы исследованы слои с внедрёнными частицами TiN. На основе СЭМ изображений поверхности и поперечных шлифов показана зависимость пористости и шероховатости покрытий от концентрации наночастиц. Элементный анализ показал равномерное распределение наночастиц в покрытии. Оценка электрохимических свойств модифицированных покрытий показала увеличение токов свободной коррозии по сравнению с базовым (без наночастиц) покрытием, т.е. ухудшение антикоррозионных функций. (Для сравнения, токи свободной коррозии для покрытий с частицами SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (предыдущий раздел) падали в 1,3 и 2,1 раз,

соответственно.) Однако микротвердость и значение модуля Юнга покрытий, содержащих наночастицы TiN, существенно выше по сравнению с базовым покрытием. Также наблюдается улучшение прочностных характеристик и параметров износостойкости при концентрациях наночастиц в электролите до 3 г/л; при увеличении концентрации до 4 г/л наблюдается ухудшение всех этих свойств, что автор связывает с образованием крупных агломератов. В целом делается вывод о положительном влиянии наночастиц TiN на механические свойства ПЭО-покрытий.

В четвёртой главе рассматриваются результаты экспериментов по формированию композиционных полимерсодержащих ПЭО-покрытий. Как и для случая неорганических наночастиц, для создания стабильных электролитических систем использовали ПАВ, в данном случае одновременно анионного и неионогенного. Формирование полимерсодержащих покрытий осуществляли электрофоретическим методом на предварительно нанесённый ПЭО-слой повышенной пористости. Анализ электрохимических данных показал увеличение защитных характеристик покрытий при концентрации полимерного порошка в растворе не выше 30 г/л. Трибологические испытания образцов показали улучшение антифрикционных свойств. Полимер, находящийся в порах ПЭО-покрытия выступает в роли сухой смазки, обеспечивая увеличение срока службы покрытия более чем в 30 раз. Измерения контактного угла показали, что такие покрытия следует отнести к группе гидрофобных, в отличие от базового покрытия.

К основным результатам диссертационной работы, имеющим научную и практическую значимость, можно отнести следующее:

- Разработаны методики приготовления стабильных электролитических систем сложного состава, содержащие органические и неорганические наночастицы;
- Предложены способы формирования практически значимых покрытий с включением наночастиц различного химического состава и всесторонне исследованы их механические и электрохимические свойства;
- Установлены закономерности между условиями формирования покрытий и основными физико-химическими свойствами;

К работе имеется ряд замечаний:

1. Электролит с введёнными неорганическими наночастицами после диспергирования нестабилен и через 20 - 60 минут происходит повторное слипание частиц в крупные агломераты. Автор утверждает, что добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) стабилизирует электролитическую систему во времени, однако оценки времени жизни системы с ПАВ не приводятся.
2. Не приведена оценка температуры в области плазменных микроразрядов. Такая информация может быть необходима с точки зрения стабильности

внедряемых наноструктур. Особенно это важно для частиц  $\text{SiO}_2$ , для которых, вследствие аморфности наночастиц и присутствия кремния в самом электролите, невозможно провести рентгеноструктурный анализ.

3. На поверхности покрытий с наночастицами TiN обнаружены «новообразования», которые были определены как агломераты частиц, вплавленные в покрытие. Энергодисперсионный анализ (рис. 3.13, стр. 77) показал увеличенную концентрацию титана в этих образованиях по сравнению с окружающей поверхностью. Однако, аналогичное распределение для азота не приведено, хотя N входит в диапазон определяемых элементов спектрометра, использованного в работе. С учётом того, что рентгенофазный анализ не обнаружил частиц TiN (вследствие малого количества), такие данные могли бы быть важным подтверждением неизменности наночастиц TiN в процессе ПЭО.

4. Исследования методом СЭМ образцов с композиционным полимерсодержащим покрытием приведены только для одной концентрации частиц — 20 г/л (раздел 4.2, стр. 90), которая к тому же не является оптимальной; причины выбора именно этой концентрации для СЭМ исследований не обсуждаются. Микроскопические исследования поперечного среза, а также карты распределения элементов по толщине вовсе отсутствуют, в отличие от покрытий, содержащих неорганические наночастицы.

5. Судя по тексту диссертации автор считает, что весь политетрафторполимер находится в порах ПЭО-слоя; он выступает в качестве сухой смазки улучшая антифрикционные свойства, а также делая поверхность гидрофобной. Однако, из текста не ясно, присутствует ли на поверхности чисто полимерная плёнка не внедрённая в состав ПЭО-слоя, которая, в принципе, могла бы вызвать похожий эффект.

6. Небольшие замечания по оформлению работы:

- Отсутствует список сокращений и обозначений;
- На экспериментальных графиках не указаны интервалы ошибок;
- Фраза «Поверхность покрытия, содержащего наночастицы оксида кремния, менее ровная по сравнению с более развитой поверхностью покрытия с частицами оксида циркония.» (стр. 64) содержит логическое противоречие; не ясно, какую поверхность автор считает более ровной.

Отмеченные выше недостатки, которые носят дискуссионный характер, не являются принципиальными и не снижают ценность полученных главных результатов и выводов диссертационной работы в целом. Диссертационная работа Имшинецкого И. М. является законченным исследованием, выполненным на высоком научном и экспериментально-техническом уровне. Достоверность и обоснованность полученных научных результатов и выводов несомненна и обеспечивается комплексным применением широкого спектра взаимодополняющих современных методов анализа поверхности, а также

согласованностью полученных результатов с данными других исследовательских групп. Диссертация оформлена в соответствии с требованием ВАК и написана хорошим научным языком. Основное содержание диссертации опубликовано в рецензируемых научных журналах. Работа прошла хорошую апробацию на международных, российских и региональных конференциях. Представленный автореферат достаточно полно и точно отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности «02.00.04 – физическая химия» и требованиям ВАК при Министерстве образования и науки РФ (пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней), а её автор, Имшинецкий Игорь Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Грузнев Димитрий Вячеславович

доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории «Технологии  
полупроводников и диэлектриков»,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного  
отделения Российской академии наук

Адрес: 690041, г. Владивосток, улица Радио, дом 5.

Тел. +7 (423)231 04 39

Факс +7 (423)231 04 52

E-mail: [gruznev@iacp.dvo.ru](mailto:gruznev@iacp.dvo.ru)

3 апреля 2017 г.

( Грузнев Д.В. )

**«ЗАВЕРЯЮ»**  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
КАНД. ТЕХН. Н

