

ОТЗЫВ

официального оппонента Евгения Валентиновича Полякова на диссертационную работу Игоря Михайловича Имшинецкого «Композиционные покрытия на магниевом сплаве, формируемые на базе ПЭО-слоя с использованием неорганических и органических наночастиц», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность

Деформируемые магниевые сплавы, в частности марки МА1, МА2, МА3, МА8 и им подобные находят применение в автомобильной, авиационной и космической промышленности, микроэлектронике, медицине. Положительные эксплуатационные качества магниевых сплавов, - лёгкость и прочность, пластичность при повторяющихся термических нагрузках, хорошая свариваемость, могут быть использованы только в условиях, исключающих коррозию магниевых сплавов. Среди многочисленных химических и электрохимических методов защиты магниевых сплавов выделяется группа методов, позволяющая защитить сплав от коррозии уже после изготовления из него изделия. Одно из первых мест здесь занимает методом плазменного электролитического оксидирования (далее - ПЭО). Метод ПЭО получил широкое освещение в научно-технической литературе, однако исследования в области магниевых сплавов относительно малочисленны. По данным поисковых систем SciFinder и Science Direct среди примерно 29 тыс. ссылок “plasma”- “electrolytic” - “oxidation” и только (800 - 1100) ссылок содержат различные сочетания терминов “plasma”- “electrolytic” - “oxidation” - “magnesium”; из них статей по непосредственно по ПЭО магниевых сплавов 16 - 50. Учитывая большое техническое значение магниевых сплавов, установление возможностей и закономерностей применения защиты магниевых сплавов плазменным электролитическим оксидированием с созданием композитных покрытий является **актуальной физическо-химической проблемой** материаловедения, решение которой особенно важно для сферы реального сектора экономик РФ в настоящее время.

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 119 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 46 рисунков. Список использованной литературы включает 148 наименований.

Во введении приведено обоснование актуальности работы, сведения по степени разработанности темы исследований, сформулирована цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость результатов работы.

Первая глава содержит обзор современного состояния техники защиты магниевых сплавов от коррозии и износа. Особый акцент сделан диссертантом на обзор исследований по формированию композиционных покрытий на базе ПЭО-слоев на сплавах магния, с применением коллоидных электролитических систем, их практическую востребованность.

Во второй главе приведено описание экспериментального оборудования, объектов исследования, методов физико-химического анализа объектов исследования, методик нанесения покрытий на поверхности сплава магния МА8.

Третья глава диссертации содержит полученные автором экспериментальные результаты исследования поверхности композитов, полученных на магниевом сплаве методом ПЭО с использованием наночастиц ZrO_2 , SiO_2 , TiN . Приведены данные по воздействию ультразвука и поверхностно активных веществ на стабильность коллоидных растворов наночастиц, по влиянию концентрации коллоидов на механические свойства покрытий, выполнен анализ поляризационных кривых полученных композитов, характеризующих коррозионную устойчивость покрытий. По результатам определения поляризационного сопротивления, динамической микротвёрдости, адгезионных свойств, износостойкости полученных покрытий сделан вывод о существенном улучшении совокупности физико-механических характеристик покрытия с наночастицами оксида циркония. Для покрытий, полученных из коллоидного раствора TiN характерна более высокая износостойкость, но относительно меньшая коррозионная стойкость в сравнении с ZrO_2 . Для плёнок с нитридными включениями зафиксировано появление агрегатов после плазменной обработки, уменьшение среднего размера пор и увеличение параметра шероховатости поверхности. Рост концентрации нитрида в коллоидном растворе приводит к монотонному росту износостойкости покрытия до некоторого предела.

Четвёртая глава содержит экспериментальные данные о результатах получения и исследования композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния МА8. Диссертант показал, что найденный им двухстадийный метод нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена обеспечивает создание композиционных покрытий, антикоррозионные, антифрикционные свойства которых на Mg-сплаве снижают ток коррозии на 3 порядка и скорость износа на 1,5 порядка по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Состоит в том, что диссертант впервые экспериментально доказал возможность формирования на поверхности магниевом сплава, при участии метода плазменного электролитического оксидирования, композиционного полимерсодержащего покрытия, существенно повышающего устойчивость магниевом сплава к коррозии и износу.

Диссертант впервые самостоятельно получил экспериментальную физико-химическую информацию, позволившую ему сделать объективную оценку возможностей и результатов применения электролитических коллоидных растворов, с участием органических (политетрафторэтилен), или неорганических (ZrO_2 , SiO_2 , TiN) соединений, для создания защитных покрытий на сплаве магния МА8; диссертантом впервые найдена область физико-химических параметров коллоидных растворов (зета-потенциал, pH, концентрация коллоида) и материала покрытия (химический, фазовый составы, пористость, прочность на истирание и др.), позволяющих существенно изменять (улучшать) электрохимические и физико-механические свойства защитного покрытия поверхности магниевых сплавов.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Полученные в работе результаты и установленные диссертантом численные характеристики их достоверности основаны на сочетании современных методов коллоидной химии, микроскопии, методов локального физико-химического анализа, импедансной спектроскопии, и общепринятых теоретических подходов в интерпретации результатов эксперимента. Указанное сочетание представляется обоснованным и достаточным для положительной оценки достоверности результатов диссертации.

Практическая значимость полученных результатов

Установленные диссертантом закономерности формирования защитных композитных покрытий из коллоидных растворов реализованы в виде патента РФ 2569259 «Способ получения защитных полимерсодержащих покрытий на металлах и сплавах», подтверждающего существенную новизну достигнутого результата исследований, что может найти применение в изделиях

авиакосмической и морской техники в условиях повышенной коррозии. **Достоинствами диссертации** являются сочетание в ней новых научных результатов фундаментального характера с прикладной направленностью конечного результата. Поставленные в диссертации цели и задачи выполнены с применением современных инструментальных методов физико-химического анализа. Зависимость пористости, размера пор, шероховатости покрытий от концентрации наночастиц Ti в покрытии,

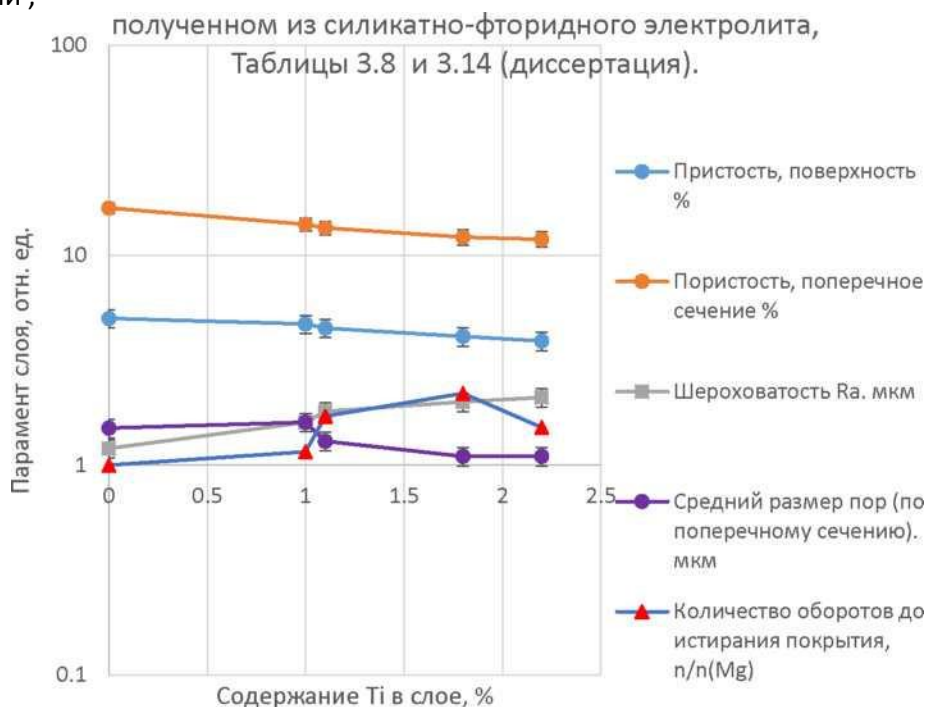


Рисунок.

анализа, - элементного и фазового состава, морфологии, электрохимической активности, коллоидных, физико-механических свойств как растворов, так и полученных покрытий. **Положительным является,** также традиционное для отечественной физической химии стремление установить взаимосвязь в цепочке «метод синтеза - состав - структура - дисперсность - свойства». Например, выполненный диссертантом детальный анализ физико-химических свойств поверхностного слоя покрытия из нитрида титана, табл. 3.8 и 3.14 диссертации, будучи представлен в графическом виде (см. рисунок) показывает, что с увеличением содержания титана в покрытии пористость на поверхности и в объёме, средний размер пор покрытия монотонно уменьшаются, а средняя шероховатость (Ra) растёт, возможно из-за увеличения размеров агломератов частиц нитрида в коллоидном растворе и их последующего включения в покрытие. Механическая прочность на истирание с составом, как отмечено диссертантом, изменяется немонотонно. Результаты диссертации апробированы на международных и национальных

конференциях, опубликованы в 10 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, по теме работы имеется один патент.

Недостатком работы является отсутствие попыток сформулировать в количественном виде установленные диссертантом закономерности исследованных процессов формирования покрытий.

Замечания по диссертационной работе

В автореферате и диссертации имеются небольшое число опечаток, например, отсутствует подпись к рис.3.12 на стр. 75 диссертации.

Вопросы:

0. Из рисунка, полученного по результатам обработки данных диссертанта

(табл. 3.8, 3.14 диссертации) видна экстремальная зависимость износостойкости покрытия, полученного на поверхности Mg-сплава из коллоидного раствора TiN. В чём автор видит возможные причины это явления?

1. Диссертант отмечает полезные для создания защитных покрытий свойства фаз на основе нитрида титана TiN (стр. 40 диссертации и далее). Известно, что кубическая фаза нитрида титана является нестехиометрическим соединением, обладает свойствами металла, способна давать твёрдые растворы с кислородом, а в водных растворах, в особенности в присутствии фторид-ионов, может окисляться. Не является ли зависимость гидродинамического диаметра (1) и электрокинетического потенциала (2) от pH водной суспензии агрегатов наночастиц TiN, рис. 3.2, (в) диссертации, следствием возможного частичного превращения в оксинитрид TiN_xO_y , или окисления наночастиц нитрида титана уже в растворе с образованием низших промежуточных оксидов TiO_x , также обладающих металлическими свойствами?

Заключение

Рецензируемая работа «Композиционные покрытия на магниевом сплаве, формируемые на базе ПЭО-слоя с использованием неорганических и органических наночастиц» является законченным, завершённым исследованием, направленным на решение актуальной в фундаментальном и прикладном отношении проблемы создания защитных покрытий на магниевых сплавах промышленного назначения. Работа содержит существенные элементы новизны в области развития представлений о физико-химическом поведении гетерогенных электрохимических систем при воздействии внешних полей, экстремальных температур и давлений, что ведёт к важным в технологическом отношении результатам. Материалы диссертации научно обоснованы и представлены в удобной для чтения форме.

Считаю, что диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор, Игорь Михайлович Имшинецкий, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Поляков Евгений Валентинович,

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 — физическая химия, старший научный сотрудник.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН

Заместитель директора института по научной работе, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа.

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91

Телефон: (343)3744814, сот. тел. +79222111665, эл. почта:

polyakov@ihim.uran.ru

Подпись Полякова Е.В. заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,

д.х.н.



Т.А. Денисова