

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института
химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии
наук, ИХТТ УрО РАН
академик РАН, доктор химических
наук,
Л. Кожевников

04 декабря 2017г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Надараиана Константинэ Вахтанговича «Композиционные покрытия на титановых и магниевых сплавах, формируемые с использованием ПЭО и фторорганических дисперсий», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Применение магниевых и титановых сплавов в качестве функциональных металлов в автомобильной, авиационной, электронной промышленности неуклонно расширяется благодаря их низкому удельному весу и высокой прочности. Сдерживающим фактором их использования остаётся высокая электрохимическая активность магниевых и титановых сплавов при коррозии, а также недостаточная износостойкостью. Одним из актуальных методов подавления отмеченных отрицательных свойств этих сплавов является защита поверхности путём нанесения электрохимически стойких покрытий. Среди быстро развивающихся методов формирования покрытий одно из ведущих мест занимают методы плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Их применение позволяет создавать на поверхности таких металлов, как магний, титан и их сплавы покрытия, существенно повышающие не только коррозионную стойкость, но и износостойкость, термостабильность. Данные литературы показывают, что сочетание ПЭО металлических поверхностей с использованием

фторорганических суспензий и коллоидных растворов существенно расширяет технологическое значение этих методов электрохимической защиты от коррозии. Поэтому исследование физико-химических процессов, сопровождающих формирование инертных фторполимерных защитных покрытий на основе ПЭО, развитие новых материаловедческих подходов в этом направлении представляется **актуальной проблемой физической химии**, решение которой особенно важно для сферы реального сектора экономики России.

Значимость результатов выполненной диссертации Константина Вахтанговича Надараиа определяется успешным достижением физико-химической цели работы, - разработки и научного обоснования способов формирования защитных коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на магниевом сплаве и восстановления защитных свойств покрытий на изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, путём модификации поверхности с использованием ПЭО и фторполимерных дисперсий. Основное внимание в диссертации уделено разработке способов формирования композиционных покрытий с применением фторорганических материалов, таких как ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) и теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ). Это позволило автору разработать оригинальный способ восстановления защитных свойств покрытий на изделиях из титана, целостность поверхностного слоя которых была нарушена в ходе эксплуатации. С использованием современного оборудования проведено всестороннее исследование покрытий, определены смачиваемость, морфологические, физико-химические и механические свойства, установлена взаимосвязь свойств покрытий с условиями их получения.

Научная значимость исследования заключается в том, что полученные результаты расширяют теоретические представления о возможностях модификации свойств поверхности с использованием метода ПЭО и фторполимеров, а также о взаимосвязи свойств покрытий с их строением, составом и морфологией.

Практическое значение работы состоит в том, что результаты исследования послужили основой для создания и практической реализации технологии формирования защитных композиционных покрытий на титановых и магниевых сплавах с использованием различных фторорганических материалов. Разработанные способы модифицирования свойств поверхности расширяют область применения титановых и магниевых сплавов, позволяют восстанавливать нарушенные защитные свойства на титановых изделиях. Технология восстановления защитных свойств покрытий на деталях и изделиях судового машиностроения из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, прошла испытания и внедрена на АО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Достоверность результатов работы обеспечена применением диссертантом аттестованных измерительных приборов, использованием

взаимодополняющих методов экспериментального исследования и фундаментальных теоретических моделей электрохимической коррозии и импедансной спектроскопии. Диссертант использовал современные физико-химические методы анализа и интерпретации экспериментальных данных, статистические методы оценки воспроизводимости и погрешностей при обработке данных экспериментов.

Структурно диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы, одного приложения и изложена на 165 страницах машинописного текста; содержит 23 таблицы, 43 рисунка. Список литературы включает 253 наименования.

Во введении раскрыта актуальность диссертации, степень разработанности темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертации, объяснена теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных о коррозионных и механических свойствах магниевых и титановых сплавов, а также о методах повышения коррозионной и механической стойкости данных материалов. Автор отмечает, что при наличии большого количества публикаций, посвященных проблеме модификации поверхности магниевых и титановых сплавов, чрезвычайно мало систематизированных результатов и обобщений по применению низкомолекулярных и высокодисперсных фракций фторорганических соединений с целью создания композиционных покрытий на этих металлах и их сплавах. Таким образом, представляется значимой разработка новых способов формирования на магниевых и титановых сплавах защитных композиционных покрытий с применением метода ПЭО и последующего нанесения фторорганических соединений во взаимосвязи с морфологией, составом, физико-химическими и механическими свойствами получаемых защитных слоев.

Вторая глава содержит подробную характеристику используемых в диссертационной работе материалов, научного оборудования и методов исследований, в частности методов формирования исходных термических покрытий и ПЭО-покрытий, а также композиционных полимерсодержащих слоев с применением УПТФЭ и теломеров ТФЭ на поверхности магниевого сплава МА8 и титана ВТ1-0.

Третья глава посвящена исследованиям роли используемых фторорганических компонентов на свойства композиционных слоев, формируемых на магниевом сплаве МА8. Автор последовательно исследует влияние внедрения фторуглеродных полимеров из соответствующих дисперсий на свойства формируемых полимерсодержащих слоев. Полученные покрытия подвергались комплексному анализу с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, натуральных испытаний, трибометрии, оценки контактного угла и угла скатывания. На основе полученных данных были

определены закономерности влияния фторорганических частиц на характеристики композиционных покрытий и определены оптимальные, с точки зрения достижения наибольших антикоррозионных свойств и износостойкости, условия формирования композиционных покрытий.

В четвертой главе исследуются свойства композиционных полимерсодержащих покрытий, полученных с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена, на бывших в эксплуатации изделиях из технически чистого титана VT1-0. Определены режимы плазменного электролитического оксидирования, позволяющие восстанавливать ранее нарушенные защитные свойства поверхностных слоёв. Исследовано влияние последующего формирования на базовом ПЭО-слое композиционных фторполимерсодержащих покрытий на морфологические, электрохимические и механические свойства обрабатываемого титана. Найдены условия, позволяющие не только восстанавливать, но и улучшать защитные свойства покрытий.

В приложении представлен акт внедрения технологии восстановления защитных свойств покрытий на деталях и изделиях судового машиностроения из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, на АО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что автором разработаны способы формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на магниевом и титановом сплавах в виде иерархической системы двух/трёх сосуществующих пассивирующих слоёв. Эти слои получены путём плазменного электролитического оксидирования поверхности исходного металла/сплава с образованием «гетерооксидного» слоя и последующего заполнения его пористой части полимером из суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена, или теломерного раствора тетрафторэтилена. Экспериментально обоснована связь морфологии, состава и свойств получаемых покрытий, дана интерпретация изменения смачиваемости, износостойкости и коррозионной стойкости получаемых покрытий в зависимости от иерархии их морфологии. На этой основе автором разработан и использован в практике судоремонтных работ оригинальный способ восстановления защитных свойств покрытий бывших в эксплуатации деталей и изделиях из титановых сплавов.

Достоинствами работы является эффективное использование теории и инструментария электрохимической импедансной спектроскопии при интерпретации морфологии и электрохимического поведения оксидных/полимерных слоёв, полученных диссертантом в ходе исследования покрытий на титановых и магниевых сплавах после обработки ПЭО и фторорганической дисперсией. Получены достоверные данные об иерархии строения защитных слоёв, их текстуре, взаимном расположении и сделаны обоснованные предположения о их роли в изменении электрохимической активности полученных материалах под действием солевого раствора, тумана,

морской воды. Результаты диссертации широко обсуждались в научной печати, авторские права на интеллектуальную собственность защищены двумя патентами РФ. По результатам выполненных исследований опубликовано 15 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, доклады опубликованы в материалах 30 конференций. Важным достоинством работы является также её завершение внедрением результатов в технологическую практику (Приложение к диссертации, стр. 162).

Замечания к работе.

1. На образце, представленном на рисунке 3.10 диссертации, основные коррозионные повреждения концентрируются в близких к краям зонах. В соответствии с рекомендуемой практикой испытаний соляным туманом эти участки должны быть изолированы и не учитываться в результатах испытаний.
2. В качестве критериев супергидрофобности поверхности в большинстве случаев используются значения контактного угла, превышающие 150° , а также величину гистерезиса контактного угла, менее 10° . Однако в диссертационной работе отсутствуют данные о гистерезисе контактного угла, что не позволяет рассматривать покрытия, сформированные с применением теломеров тетрафторэтилена, как в полной мере соответствующие данным требованиям.
3. В работе не хватает изображений поперечных шлифов для композиционных покрытий, полученных с применением раствора теломеров тетрафторэтилена. Наличие таких шлифов позволило бы убедиться в заполнении пор исходного ПЭО-слоя фторполимером и более точно представить строение композиционного покрытия в целом.

Вопрос.

1. На рисунке 3.9 диссертации приведены зависимости плотности тока гальванической коррозии от времени при выдержке в 3%-м растворе NaCl. Видно, что при одинаковом токе коррозии, у образца с одним циклом покрытия (КП-1х) через четверо суток наблюдается полное его разрушение. Как вёл себя в этих условиях образец КП-4х?
2. Является ли электрохимическая коррозия обсуждаемых покрытий «пороговым» процессом (заметная коррозия прекращается после превышения толщины покрытия некоторого порогового значения эффективной толщины) или это монотонный процесс потери сплошности, качественно не зависящий от толщины покрытия?

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной ценности работы.

Заключение. Диссертационная работа Константина Вахтанговича Надараиа «Композиционные покрытия на титановых и магниевых сплавах, формируемые с использованием ПЭО и фторорганических дисперсий» является законченным научным трудом, выполненном на современном экспериментальном уровне. Диссертация написана хорошим литературным языком и содержит всю необходимую для восприятия информацию.

Полученные результаты могут быть использованы специалистами, работающими в области физической химии, электрохимии, защиты материалов, и рекомендуются к использованию в организациях и научных центрах, занимающихся разработкой и внедрением методов защиты металлов и сплавов, таких как Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Московский институт стали и сплавов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ЦНИИ КМ «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт».

Диссертация Константина Вахтанговича Надараиа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842 от 24.09.2013, а ее автор, Константин Вахтангович Надараиа, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, протокол № 13 от 29 ноября 2017 г.

Зам. директора,
заведующий лабораторией
физико-химических методов анализа, д.х.н.

Блоцкий Е. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 15
Телефон: +7 (343) 374-52-19. Факс: +7 (343) 374-44-95.
E-mail: server@ihim.uran.ru

химии