

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Российский государственный университет
нефти и газа имени И. М. Губкина»



Национальный исследовательский университет

(РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина)

119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1
Телефон: (499) 507-88-88 (многоканальный); факс: (499) 507-88-77
E-mail: com@gubkin.ru; http://www.gubkin.ru
ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845
ИНН/КПП 7736093127/773601001

22 сентября 2015 № 420/СЗ81
на № 16145/474 от 13.07.2015

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
профессионального образования
«Российский государственный
университет нефти и газа имени
И. М. Губкина»



Мурадов А.В.

«22» сентября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Ваганова-Вилькинса Артура Арнольдовича "Композиционные политетрафторэтилен-оксидные покрытия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Ваганова-Вилькинса А.А. посвящена весьма продуктивной теме – формированию на сплавах вентильных металлов (алюминии и титане) композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий методом плазменно-электролитического (микродугового) оксидирования. Интерес к подобным покрытиям проявляют многие исследователи, как химики, так и механики, поскольку получить синтезированное покрытие на металлах, сочетающее противоречивые свойства оксида металла и политетрафторэтилена (фторопласта), представляет собой довольно трудную, хотя и заманчивую задачу. Вследствие химической инертности, гидрофобности и хороших антифрикционных свойств, политетрафторэтилен (ПТФЭ), как компонент композиционного покрытия, способен резко улучшить уровень практически

значимых свойств покрытий, в особенности коррозионную стойкость, антифрикционность, гидрофобность.

В настоящий момент рядом исследователей разработаны различные способы получения композиционных ПТФЭ-оксидных покрытий путем пропитки предварительно сформированных методом ПЭО (МДО) слоев в ПТФЭ содержащих суспензиях или электротрибологическим натиранием на сформированную поверхность дисперсных частиц ПТФЭ, т.е. технологически процесс формирования композиционного покрытия состоит из двух стадий, что усложняет процесс. Весьма актуальным является получение подобного покрытия в одну стадию, т.е. непосредственно в процессе оксидирования. В этом случае, как правило, используют электролиты-суспензии, содержащие дисперсные частицы ПТФЭ. При этом, условия процесса ПЭО позволяют вовлекать в процесс формирования оксидного покрытия дисперсные компоненты электролита и, таким образом, синтезировать на поверхности металла композиционное покрытие.

Весьма важной проблемой применения водных электролитов-суспензий с дисперсными частицами ПТФЭ является стабилизация их в водном электролите. В этом смысле предложенный автором компонент-стабилизатор – силоксан-акрилатная эмульсия позволяет, за счет гидрофобных взаимодействий, закрепиться на поверхности частиц ПТФЭ, обеспечивая их сродство к воде за счет наличия в ее составе карбоксильных групп в акриловой части сополимера, что обеспечивает длительную стабилизацию электролита-суспензии.

Таким образом, диссертационная работа Ваганова-Вилькинса А.А., посвященная созданию и исследованию основных физико-химических и отчасти механических свойств новых композиционных покрытий, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием на алюминии и титане, является **актуальной и практически значимой**.

Структура работы включает введение, четыре главы, выводы, список цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 144 страницах

текста, включает 63 рисунка, 17 таблиц и библиографический список из 136 наименований. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Анализ литературных данных, проведенный автором, позволил ему сформулировать цель работы, заключающуюся в установлении основных физико-химических закономерностей плазменно-электролитического формирования на алюминии и титане в водных электролитах, содержащих дисперсные частицы политетрафторэтилена и силоксан-акрилатную эмульсию, композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий, исследование их состава, строения и свойств.

Научная значимость работы

В рассматриваемой работе автором впервые исследованы закономерности плазменно-электролитического формирования покрытий на сплавах алюминия и титана в щелочно-силикатном электролите с добавлением дисперсных частиц политетрафторэтилена и силоксан-акрилатной эмульсии, их состав и строение, температурное поведение и свойства.

Кроме того, впервые показано, что подобные покрытия на алюминиевом сплаве имеют нетрадиционное для ПЭО-слоев строение: основной массив покрытия толщиной до 100 мкм состоит из политетрафторэтилена и продуктов деструкции частиц ПТФЭ и эмульсии, а переходный слой между металлом и полимером имеет толщину порядка 10 мкм и содержит оксиды алюминия и кремния.

Установлено, что покрытия имеют развитую поверхность с порами размером в десятки микрон. При температурной обработке образцов при 200 °С происходит заполнение пор полимером, что резко повышает противокоррозионные характеристики покрытий. При воздействии более высоких температур (400 °С) полимерное покрытие возгоняется, в результате остается переходный оксидный слой порядка 10 мкм с параметрами,

характерными для покрытий, сформированных в базовом электролите без дисперсных частиц ПТФЭ и эмульсии.

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

Полученные закономерности позволяют направленно формировать композиционные ПТФЭ-оксидные покрытия определенной толщины с заданным составом, строением и свойствами.

Практическая значимость полученных результатов

Результаты диссертационной работы позволяют предложить к практическому использованию одностадийный способ формирования методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане (новизна способа подтверждается патентом РФ) композиционных политетрафторэтилен-оксидных покрытий в электролитах-суспензиях-эмульсиях. Определены условия получения покрытий, стойких к механическому истиранию, гидрофобных (с углом смачивания водой $\sim 105^\circ$). Такие покрытия могут быть рекомендованы для деталей, работающих в узлах трения, а также в качестве гидрофобных покрытий, препятствующих, например, обледенению.

Предложенный способ позволяет в одну стадию формировать не только износостойкие гидрофобные композиционные покрытия с политетрафторэтиленом и продуктами его деструкции, но также получать оксидные слои, содержащие графит, или дисперсные частицы карбида титана, оксида алюминия, т.е. способ может быть распространен на формирование композиционных покрытий с дисперсными частицами различной природы, способными к взаимодействию с мицеллами силоксан-акрилатной эмульсии.

Соответствие паспорту научной специальности

Рассматриваемая диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах:

3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях»;
5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»
11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность результатов диссертации

Достоверность материалов диссертационной работы базируется на проведении комплексных исследований покрытий и согласованности экспериментальных результатов исследования состава и структуры, полученных с использованием набора современных методов: рентгеноспектрального анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей лазерной конфокальной микроскопии, а также определением дзета-потенциала частиц в растворе электролита, угла смачивания покрытий водой, оценкой механической и противокоррозионной стойкости покрытий, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных и воспроизводимостью полученных результатов.

Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 работах, в том числе 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, одном патенте РФ, 10 тезисах докладов на международных и российских конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Вместе с тем по работе можно сделать **следующие замечания:**

- 1) В приведенных в диссертации данных обсуждаются композиционные покрытия, полученные в гальваностатическом анодном режиме, в то время, как известно, что наиболее износостойкие покрытия на сплавах алюминия и титана формируются в анодно-катодном режиме.
- 2) Автором исследовано влияние отдельных факторов на свойства композиционных покрытий, но при этом, не изучено совокупное влияние этих факторов, которое можно было бы провести с использованием метода планирования экспериментов, в рамках идеологии «черного ящика».
- 3) На стр.55, 99 диссертации и в автореферате (на стр. 17) указано, что при испытаниях на износостойкость «контртело прижимали к образцу давлением 6,3 МПа/м²», что является неправильным, поскольку давление в МПа и есть уже усилие на единицу площади. Кроме того, в материалах диссертации никак не обосновывается выбор указанной величины удельной нагрузки.
- 4) Данные, приведенные в табл. 3.6 (стр.99), не дают основания для корректной оценки износостойкости покрытий, поскольку в использованной методике испытаний на износостойкость не учитывается влияние толщины покрытия, что приводит к ситуации, когда образцы с разной толщиной истираются по-разному. При этом, время истирания, естественно, будет тем больше, чем больше толщина покрытия.
- 5) Работа имела бы большую практическую значимость, если бы автор, помимо износостойкости представил оценку некоторых других триботехнических характеристик, например, коэффициента трения.
- 6) В диссертации и в автореферате в нескольких местах используется словосочетание «вязко-тягучее состояние», что на наш взгляд является ошибочным, поскольку состояние может быть только «вязкотекучим» (см., например, Энциклопедия полимеров, 1974, Том 2. С.235, 238.)

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

В целом, работа Ваганова-Вилькинса А.А., безусловно, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия. Работа является актуальной и представляет значительный интерес для решения проблемы создания новых материалов. Полученные результаты показывают, что возможности метода плазменно-электролитического оксидирования могут быть существенно расширены, что позволяет получать практически значимые композиции, сочетающие в себе перспективные для практического применения свойства. Критический анализ рецензируемой диссертации как квалификационной работы показывает, что в ней успешно решены поставленные задачи.

Научные результаты работы могут быть рекомендованы для передачи в ведущие научно-исследовательские организации РФ: ИНХ СО РАН, НИУ МИСиС, РХТУ имени М.В. Менделеева, МИТХТ имени М.В. Ломоносова, РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования факультета инженерной механики ФГБОУ ВПО «РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина» (протокол № 15/09/15 от 15.09.2015).

Заключение

Диссертационная работа Ваганова-Вилькинса А.А. является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Ваганов-Вилькинс А.А., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующая кафедрой трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, доктор технических наук, профессор



Оксана Юрьевна Елагина

Профессор кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, доктор технических наук, доцент



Владимир Николаевич Малышев

Ученый секретарь кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования, заместитель декана факультета инженерной механики РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, кандидат технических наук, доцент



Галина Ирековна Вышегородцева

Отзыв подготовлен:

*Доктором технических наук, доцентом, профессором кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования ФГБУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина», Малышевым Владимиром Николаевичем
Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп.1
Телефон: (499) 507 8296 доб.4264
E-mail: vmal@inbox.ru*



Исполнитель: Малышев В.Н.
Телефон (499) 5078296 доб 4264
E-mail: vmal@inbox.ru