

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Артура Арнольдовича Ваганова-Вилькинса «Композиционные политетрафторэтилен-оксидные покрытия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

Плазменно-электролитическое оксидирование, ПЭО, по сути, это совокупность процессов формирования композитных многофазных покрытий. Это окисление металла-основы, разложение компонентов электролита, осаждение, синтез новых соединений из компонентов электролита и металла основы. Важно то, что эти процессы протекают при участии электрических микроразрядов, возникающих на поверхности образца под действием приложенной разности потенциалов. Уже на начальном этапе развития процессов было понятно, что состав и структура покрытий и, как следствие, их функциональные характеристики будут зависеть не только от металла основы и токовых режимов, но и, в существенной степени, от состава электролита. И, как и всякое новое явление, эти процессы развивались от простого к сложному. В начале исследовали простые одно - двухкомпонентные электролиты и анодные режимы. С течением времени шло усложнение режимов – формы тока и других параметров, и электролитов – гомогенных, за счет использования растворимых комплексных соединений, гетерогенных электролитов: коллоидных растворов, электролитов-суспензий с крупной дисперсной составляющей. Все это приводит к многообразию составов и структур покрытий, их функциональных свойств и расширяет области применения. Причем, самое важное, что новые данные меняют ряд устоявшихся представлений. Так, например, считалось, что поскольку покрытия должны быть диэлектрическими, то вопрос получения металлов в степени окисления ноль в составе покрытий и не рассматривался, а оказалось, что это возможно, что частицы металла могут быть капсулированы в составе покрытий и последние остаются диэлектрическими. Частицы полимерного органического материала, введенные в электролит, должны бы сторгать, разрушаться при температурах микроразрядов, а они разрушаются лишь частично и входят в состав покрытий, существенно меняя их свойства. Изучение закономерностей формирования полимер-оксидных покрытий из электролитов, содержащих дисперсные частицы политетрафторэтилена и исследование их физико-химических и механических свойств, безусловно, интересное и новое исследование. Конечно, использование электролитов с дисперсными частицами приводит к необходимости решения проблемы стабилизации их в водном растворе. Автор остановился на использовании силоксан-акрилатной эмульсии.

Решению этих задач и посвящены исследования, обобщенные в диссертации. Цели и задачи, решаемые в диссертационной работе, безусловно, актуальны, научно и практически значимы.

Диссертация содержит 144 страницы печатного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 63 рисунка и 17 таблиц. Список литературы включает 136 наименований.

Во введении автор отмечает, что одним из направлений развития ПЭО процессов является получение композиционных полимер-оксидных покрытий. Причем, особый интерес представляет получение покрытий в одну стадию из электролитов-суспензий. Но даже при микронных размерах частичек дисперсной фазы, их трудно удерживать в объеме электролита. Автор сделал верное предположение и позже нашел подтверждение в литературе, что можно использовать эмульсии, например, силоксан-акрилатную, которая бы обеспечивала взвешенное состояние частиц в электролите и отрицательный заряд на их поверхности. Поскольку на момент начала исследований проблема была практически не изучена, автором справедливо отмечается актуальность и новизна исследований и цель

работы - изучение основных физико-химических закономерностей ПЭО формирования полимер-оксидных покрытий в водных электролитах, содержащих дисперсные частицы политетрафторэтилена и силоксан-акрилатную эмульсию, исследование их состава, строения и свойств.

В главе 1 (литературном обзоре), охарактеризован метод плазменно-электролитического оксидирования как перспективный метод формирования керамических покрытий с высокими защитными характеристиками. Кратко охарактеризованы методы получения полимерсодержащих оксидных покрытий в режимах классического анодирования, а также плазменно-электролитического оксидирования в электролитах-суспензиях и в электролитах суспензиях-эмульсиях. Рассмотрены немногочисленные данные по термической обработке полимер-оксидных покрытий.

В целом, содержание литературного обзора отражает знания, накопленные в анализируемых областях, и подтверждает правильность формулировки цели исследования.

Во второй главе описаны реактивы и материалы, особенности приготовления электролитов, установка для плазменно-электролитического оксидирования, рентгеновские исследования состава и структуры покрытий, а также оборудование и методики исследования свойств покрытий.

Третья глава очень большая по объему и разбита на несколько разделов.

В первом разделе обсуждены особенности приготовления электролита суспензии-эмульсии, дана подробная характеристика порошка ПТФЭ, как реактива, и возможные схемы строения дисперсных частиц в электролите, который не расслаивается в течение более 30 дней, что вполне достаточно не только для проведения исследований, а и для практических применений.

Во втором разделе приведено описание предварительных, поисковых экспериментов по выявлению возможности формирования полимер-оксидных покрытий. Были получены покрытия и исследован их состав. Результаты показали возможность в одну стадию формировать покрытия, поверхностная часть которых содержит ПТФЭ и продукты его разложения.

В третьем разделе исследовано влияние концентрации порошка на закономерности формирования покрытий их толщину и смачиваемость водой. Найдено, что значения напряжения искрения, толщина и угол смачивания повышаются с увеличением концентрации порошка ПТФЭ. Здесь же приведены исследования влияния, вернее, практически отсутствия влияния концентрации эмульсии на толщину и угол смачивания. С моей точки зрения, этот вопрос надо было бы рассмотреть раньше еще на стадии поисковых экспериментов.

Далее рассмотрены состав и строение покрытий. Перекрестными исследованиями подтверждены результаты поисковых экспериментов в отношении состава поверхностного слоя и найдено, что в толще покрытия имеют такой же состав - продукты деструкции ПТФЭ и эмульсии, и лишь прилегающий к металлу слой имеет градиент по составу от оксидов кремния и алюминия к углерод- и ПТФЭ-содержащему слою.

В следующем разделе Артур Арнольдович описывает исследования адгезии покрытий к металлу по изменению веса образцов после их ультразвуковой обработки в воде. Проведенные эксперименты подтвердили высокую адгезию. Исследования износостойкости показали, что покрытия, сформированные при концентрации порошка ПТФЭ больше 30 г/л, проявляют антифрикционные свойства, и скорость истирания уменьшается с увеличением количества порошка в электролите.

Изучение коррозионной стойкости показало, что в целом покрытие обладает низкими коррозионными свойствами, но повышение коррозионной стойкости происходит при обезвоживании покрытий.

Интересны эксперименты по термическому поведению полимер-оксидных покрытий. При температурной обработке при 200°C полимерное покрытие переходит в вязкое состояние и заполняет поры, а при температуре 400°C происходит сублимация верхней полимерной части прорыва и остается 10 микронный оксидный слой. Эти данные подтверждают заключение автора, сделанное на основе результатов исследований, выполненных ранее другими методами. Практическое значение этой обработки – повышение коррозионной стойкости покрытий, что в совокупности с высокой износостойкостью расширяет область практического использования этих покрытий.

В четвертой главе Артур Арнольдович приводит экспериментальные данные по формированию покрытий, содержащих карбид титана и графит на алюминиевом сплаве, и оксид алюминия альфа модификации на титане. С моей точки зрения, нанесение карбида титана и оксида алюминия вполне ожидаемо, это обычные электрофоретические процессы в режиме микрозарядов, заслуга автора здесь в том, что он использовал электролиты суспензии-эмульсии, а нанесение графита – это, безусловно, новые и интересные данные. Графит, окисляясь, превращается в газообразные оксиды, а в виде крупных частиц, в микроплазменном процессе, касаясь микрозарядов, он может вызывать возникновение дуговых разрядов, разрушающих покрытие. Попадая в состав покрытия в целом виде, частицы могли бы увеличить проводимость покрытий и затруднить процесс формирования покрытий. Автору же удалось избежать этих нежелательных явлений и получить покрытия, содержащие графит. Видно, что процессы не изучались подробно, но сделанные шаги открывают перспективы для дальнейшего развития этого направления.

В качестве замечаний хотелось бы отметить повторяемость характеристики частиц политетрафторэтилена в описании техники эксперимента и затем в начале третьей главы. Замечено также несколько опечаток и случай употребления необычного для научной лексики слов, например, "они *нацело* состоят из графита...". Хотелось бы также отметить один из моментов, встретившийся в литературном обзоре. Так при анализе работы по нанесению покрытий из электролита-суспензии, содержащей углеродные нанотрубки, диссертант пишет о том, что присутствие углеродных нанотрубок в электролите понижает напряжение искрения, так как повышается проводимость электролита. Может быть, он передает интерпретацию авторов статьи, но и в этом случае следовало бы, на мой взгляд, критически отнестись к данной интерпретации, потому что проводимость электролита вряд ли может повыситься при добавлении 5 граммов графита на литр электролита. Причина понижения напряжения искрения мне представляется другой.

Высказанные при анализе отдельных разделов работы замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Диссертантом предложен, обоснован и достаточно детально исследован новый и оригинальный подход, связанный с приготовлением электролита суспензии-эмульсии на основе широко используемого в практике силикатно-щелочного электролита, также с использованием силоксан-акрилатной эмульсии для формирования полимер-оксидных покрытий. Автор изучил состав и строение покрытий, а также целый ряд физико-механических характеристик покрытий. Результаты температурной обработки покрытий интересны и с практической точки зрения – для увеличения коррозионной стойкости покрытий, и в методическом плане - для доказательства слоистости покрытий.

Полученные покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на детали узлов трения и в качестве гидрофобных покрытий. Расширение круга материалов, наносимых таким способом - графита, карбида титана, оксида алюминия, безусловно, увеличит и круг применений покрытий в качестве защитных, например альфа оксид алюминия на титане даже в тяжело нагруженных конструкциях.

Диссертация написана ясным, понятным языком. Полученные результаты достоверны, обоснованы, полно опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Я считаю, что по новизне и достоверности результатов, обоснованности, теоретическому и практическому значению сделанных обобщений и выводов, актуальности, объему и полноте публикаций работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Представленная диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, А.А. Ваганов-Вилькинс, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, старший научный сотрудник, к.х.н.  
terol@niic.nsc.su, 8(383)316-51-42

Терлеева Ольга Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Почтовый адрес: Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 3.



Подпись Терлеевой О.П.  
заверяю [Signature]  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 28 " 09 2015 г.