

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Костромской государственный
университет»
(КГУ)**

Дзержинского ул., д. 17, г. Кострома, 156005
Тел. (4942)31-48-14, факс (4942)31-70-08
E-mail: info@kstu.edu.ru.



«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. проректора по научной работе

ФГБОУ ВО Костромской
государственный университет

Исакова Л. А.

03 мая 2023 г.

03.05.2023 № 5/Н

На № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Чан Ван Туана «Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазменно-электролитическими покрытиями», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы диссертации

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) изделий из алюминиевых сплавов в настоящее время является наиболее перспективным методом получения антикоррозионных износостойких декоративных покрытий на их поверхности. В ряде случаев на изделиях из алюминиевых сплавов требуется получение черных покрытий. Например, на корпуса различных приборов, спортивного оружия, инвентаря, изделия, применяемые в аэрокосмической, электронной и медицинской промышленности.

До этой работы были приведены в статьях и патентах способы получения черных плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий на алюминиевых сплавах. Однако в этих способах приведены или водные растворы, которые содержат токсичные соединения: ванадаты, бихроматы, ферроцианиды, молибдаты щелочных металлов, или сложные составы электролитов, или стадийное получение ПЭ покрытий из различных водных растворов, которые имеют низкую длительность работоспособности и не позволяют получать воспроизводимые по свойствам и цвету покрытия на относительно большой партии изделий. При этом декоративные черные ПЭ покрытия, полученные по предлагаемым в патентах и статьях

технологическим режимам, не приводят к высокой твердости и коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в водных растворах, содержащих хлор-ионы.

Только знание модельных представлений формирования твердых, износостойких антикоррозионных ПЭ покрытий на различных деформируемых алюминиевых сплавах позволит выявить электролит для получения черных защитных покрытий на их поверхности.

Так как основной целью диссертационной работы Чан Ван Туана являлось разработать экологически чистый состав электролита для получения на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М антикоррозионных декоративных черных ПЭ покрытий, а также модельные представления их формирования, то она, несомненно, является **актуальной**.

Научная новизна заключается в том, что при выполнении диссертационной работы были: 1) усовершенствованы модельные представления роста двухслойных ПЭ покрытий при небольшой концентрации силиката натрия в щелочном электролите. При этом установлено, что формирование внутренних твердых антикоррозионных слоев, имеющих высокую адгезию к деформируемым алюминиевым сплавам, по механизму окисления металлической основы начинается после реализации плазменных микрозарядов под первоначально сформированными внешними слоями ПЭ покрытий; 2) установлен механизм получения соединений, содержащих кобальт – электрофорез гидроксида кобальта и плазменно-электрохимическое преобразование слоя электролита, расположенного вблизи рабочего электрода. Эти соединения и придают покрытиям черный цвет; 3) предложены механизмы: а) зависимости антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий с увеличением длительности их нахождения в водном растворе, содержащем хлор-ионы, от их толщины; б) различного влияния основных легирующих элементов в деформируемых сплавах на микростроение, микротвердость и антикоррозионную способность черных ПЭ покрытий.

Практическая значимость диссертации

Большая практическая значимость диссертационной работы Чан Ван Туана заключается в том, что он установил состав электролита, который позволяет получать черные твердые антикоррозионные ПЭ покрытия, имеющие высокую адгезию к деформируемым сплавам. Кроме того, он создал модельные представления образования ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, которые являются «инструментом» для получения защитных покрытий на их поверхности.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов

Достоверность результатов диссертационной работы Чан Ван Туана не вызывает сомнений, так как при ее выполнении использован комплекс методов исследования, включающих рентгенофазовый, рентгенофотоэлектронный, микрорентгеноспектральный анализы, длительные коррозионные испытания в 0,5 % водном растворе NaCl, электрохимические исследования, позволяющие устанавливать анодные и катодные токи после поляризации рабочих электродов, значения модуля импеданса на различных частотах. Экспериментальные результаты неоднократно воспроизводились, часть из них соответствует результатам других исследователей в области плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов. Достоверность результатов также подтверждается их признанием научной общественностью на международных конференциях, публикациями в периодических изданиях в ведущих научных журналах и полученным Ноу-хау.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 частей, 8 глав, выводов, списка цитируемых источников из 149 наименований. Она изложена на 118 страницах, содержит 48 рисунков и 10 таблиц.

Во введении автор доказал актуальность выбранной темы исследования, обосновал и представил цель, задачи и методологию исследования, изложил основные положения и результаты, выносимые на защиту, научную новизну и практическую значимость диссертационной работы, а также обосновал достоверность результатов.

Первая глава посвящена критическому анализу литературных данных, где излагаются опубликованные механизмы роста ПЭ покрытий на легких конструкционных сплавах и технологические режимы получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, их недостатки и несовершенства свойств получаемых покрытий.

Во второй главе описаны: 1) образцы из сплавов Д16Т, В95Т1, АМг6М и приведен их химический состав; 2) щелочные водные растворы, содержащие небольшие концентрации технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) и от 1 до 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, вводимого в электролит для придания покрытиям различного, в том числе черного цвета; 3) лабораторная емкостная установка; 4) электрический режим проведения процессов ПЭО; 5) механизмы самопроизвольного перехода симметричных

в асимметричные напряжения и роль локального катода, формирующегося над парогазовой фазой, при проведении процессов ПЭО.

В третьей главе приведены методики: оценки средних толщин ПЭ покрытий; приготовления поперечных шлифов из сплавов с ПЭ покрытиями; определения их фазового состава, рентгенофотозлектронного анализа, получения микрофотографии поверхности и поперечных шлифов покрытий; оценки распределения элементов по поверхности покрытий и на различных участках поперечного сечения покрытий по толщине; определения оттенков черных ПЭ покрытий с помощью светометра; коррозионных испытаний в камере соляного тумана; электрохимических испытаний; измерения микротвердости внутренних слоев ПЭ покрытий; оценки адгезии внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним и последним к алюминиевым сплавам.

В четвертой главе приведено изменение цвета ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т при проведении процессов ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, с увеличением их толщины – от светлого (17 мкм) до темного (48 мкм) серо-коричневого, а затем при средней толщине покрытия приблизительно 82 мкм внешний вид покрытия – цвет бело-коричневый. В этой же главе описано, что введение в этот электролит 1,5 г/л $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволило получать матовые черные покрытия.

В пятой главе приведено строение ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т. ПЭ покрытия, в том числе черные, являются двухслойными и до средней их толщины приблизительно 82 мкм между слоями имеются пустоты.

Основой покрытий, в том числе черных, являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Соединения, содержащие Co (CoO , Co_3O_4 , Co_2SiO_4) в черных покрытиях, как указывает автор диссертации, можно считать установленными после исследований с помощью синхротрона, микрорентгеноспектрального и рентгенофотозлектронного анализов.

В шестой главе представлены разработанные диссертантом модельные представления формирования двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, в которых приведены последовательные стадии, в том числе: 1) анодирование алюминиевого сплава с образованием пористой анодной пленки; 2) формирование пористого ПЭ слоя и образование продольных пустот на его границе со сплавом вследствие травления металлической основы и выносом компонентов сплава в плазму; 3) расход энергии не только на рост пористого слоя, но и на анодирование сплава под

продольными пустотами с последующей реализацией процесса ПЭО под внешним первоначально образованным слоем покрытия; 4) образование внутреннего рабочего слоя покрытия и закрытие продольных пустот вследствие реализации микроразрядов в порах под внешними слоями покрытий, в том числе в порах, над которыми располагаются продольные пустоты. В этой же главе Чан Ван Туан доказал, что при проведении ПЭО алюминиевых сплавов протекают следующие процессы: окисление металлической основы (основной механизм роста покрытий), электролиз, электрофорез, плазменно-термохимическая обработка участков электролита и покрытий, расположенных над плазменными микроразрядами и вблизи них, т. е. протекают, кроме реакций окисления компонентов сплава, и электролиз полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$, и электрофорез гидроксида кобальта ($\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В седьмой главе приведены данные электрохимических исследований, из которых следует, что антикоррозионная способность у черных относительно тонких (средняя толщина приблизительно 17 мкм) ПЭ покрытий при небольших (до 24 ч) выдержках в водном растворе, содержащем хлор-ионы, больше, чем у более толстых ПЭ покрытий. В этой же главе приведена причина меньшего количества «функционирующих» сквозных пор во внутреннем слое тонкого (17 мкм) ПЭ покрытия вследствие их уменьшения из-за перекрытия силикатом кобальта. Однако при длительной выдержке образцов из деформируемого алюминиевого сплава с черными ПЭ покрытиями образующиеся вторичные продукты коррозии заполняют только поперечные поры с малой площадью сечения в толстом (приблизительно 82 мкм) покрытии и не могут заполнить крупные практически продольные пустоты в относительно тонком ПЭ покрытии. По этой причине при длительной выдержке образцов антикоррозионная способность ПЭ покрытий значительно возрастает с увеличением их толщины.

В восьмой главе приведены данные, указывающие, что технологический режим (плотность переменного тока, состав электролита, длительность проведения процессов ПЭО и амплитудные катодные и анодные напряжения при их протекании) получения черных покрытий на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М практически один и тот же. Указывается, что: 1) несмотря на то, что цвет ПЭ покрытий в значительной степени зависит от природы основных легирующих элементов в деформируемых сплавах, вхождение оксидов, содержащих Со, в покрытия придает им черный цвет и одинаковую зависимость оттенков от их

толщины; 2) формирование на сплавах В95Т1, АМг6М двухслойных черных ПЭ покрытий, зависимости их антикоррозионной способности от толщины и длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl укладываются в рамки модельных представлений, разработанных при изучении их образования на сплаве Д16Т и их специфических особенностей антикоррозионных свойств; 3) концентрация α -Al₂O₃ в черных ПЭ покрытиях, антикоррозионная способность, микроструктура внутренних рабочих слоев покрытий после их образования на деформируемых алюминиевых сплавах при одних и тех же условиях проведения процессов ПЭО в значительной степени зависит от природы легирующих элементов и их концентраций: а) наибольший вынос из покрытий элементов, имеющих намного меньшее сродство к кислороду, чем Al, (в частности, Zn, Cu) приводит к увеличению их пористости, и, как следствие, уменьшению защитных свойств внутренних слоев покрытий и быстрое затвердевание в них расплавленных локальных участков, приводящее к уменьшению вероятности образования α -Al₂O₃; б) образование метастабильных твердых растворов замещения на основе Al₂O₃ и оксидов легирующих элементов, имеющих валентность меньше 3, приводит к более интенсивному отводу тепла в металлическую основу вследствие увеличения концентрации электронных вакансий, и, как следствие, уменьшается вероятность перехода I рода – γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃.

Публикации и апробация материалов диссертации

Практически все положения и результаты диссертации опубликованы в открытой печати. Полное число публикаций составляет 7, среди них 3 статьи в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 4 тезиса докладов; получено Ноу-хау.

Уровень публикаций следует считать довольно высоким.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать в научных организациях и учебных заведениях, занимающихся вопросами получения защитных покрытий на изделиях из легких конструкционных сплавов, прежде всего, их плазменно-электролитической обработкой. К ним относятся ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт», ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет», НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, Институт

прикладной физики АН Молдовы, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, ООО НПФ «САНА-ТЕК», АО «МАНЭЛ» и др.

Замечания по диссертационной работе

1. Диссертант указывает на формирование двухслойных покрытий при ПЭО алюминиевых сплавов. Вместе с тем в работах многих, в том числе зарубежных, исследователей указывается на рост трехслойных ПЭ покрытий при протекании процессов ПЭО алюминиевых сплавов. Непонятно, почему автор не рассматривает в своих модельных представлениях влияние третьего барьерного слоя, формирующегося на поверхности алюминиевых сплавов, на кинетику и механизм роста ПЭ покрытий.

2. Автор данной диссертации считает, что покрытие в основном состоит из р-проводящей пленки Al_2O_3 . Однако никаких доказательств этого утверждения он не приводит. Следовательно, сомнительно было прибегать к утверждению, что легирование Al_2O_3 оксидами металла, валентность которого меньше 3, приводит к увеличению вакансий электронов.

3. Непонятно, почему не приведены сравнительные экспериментальные и расчетные электрохимические импедансные спектры для систем «сплав АМг6М; В95Т1 – черное ПЭ покрытие» при их нахождении в водном растворе, содержащем хлор-ионы. Эти данные приведены только для систем «сплав Д16Т – черное ПЭ покрытие».

4. Не являлось ли уменьшение основных легирующих элементов в ПЭ покрытиях следствием постоянно протекающей под воздействием плазменных микроразрядов зонной переплавки слоя сплава, прилегающего к ПЭ покрытиям, а не их выносом в электролит.

Высказанные замечания имеют в большинстве случаев дискуссионный характер, не затрагивают сути и основных выводов диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая является завершенным научным исследованием и в которой получен большой объем новых данных и разработаны научные основы получения методом плазменно-электролитического оксидирования декоративных черных антикоррозионных твердых покрытий на изделиях из деформируемых алюминиевых сплавов.

Заключение

Диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимости. Достоверность результатов не

вызывает сомнений. Это позволяет утверждать, что все положения, выносимые на защиту, доказаны.

Диссертационная работа «Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость деформируемых алюминиевых сплавов с декоративными черными плазменно-электролитическими покрытиями», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», а ее автор Чан Ван Туан заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа Чан Ван Туана рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры общей и теоретической физики, протокол № 8 от 03.05.2023 г.

Отзыв подготовил
директор института физико-
математических и естественных наук
КГУ, доктор технических наук,
доцент
«03» мая 2023 г.


Кусманов Сергей Александрович

Заведующий кафедрой общей и
теоретической физики КГУ, кандидат
технических наук, доцент
«03» мая 2023 г.


Магарикин Сергей Юрьевич

Подпись руки _____
заверяю
Начальник канцелярии
Н.В. Кузнецова _____




03.05.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет» (КГУ)
Адрес: 156005, ЦФО, Костромская область, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17.
Тел.: (4942)31-48-14, факс: (4942) 31-70-08, email: info@kstu.edu.ru