

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зайяра Линна на тему «Физико – химические модели механизмов реализации катодных микроразрядов при проведении процессов микродугового оксидирования», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Актуальность.

В последнее десятилетие наблюдается экспоненциальный рост числа исследований, связанных с разработкой новых материалов на основе легких сплавов с покрытиями, которые имеют уникальные физико-химические и физико-механические свойства. Наиболее перспективным методом получения покрытий на легких конструкционных сплавах считается микродуговое оксидирование (МДО). Данный метод, часто называемый плазменно-электролитическим оксидированием (в основном, зарубежными учеными), искровым или микроплазменным анодированием, несомненно имеет большое преимущество перед применяемыми в промышленности анодными способами (средне- и толстослойное анодирования) и другими методами получения защитных покрытий на металлической поверхности, благодаря высокой температуре, достигаемой 7000 – 19500 °С, в локальных плазменных микроразрядах, реализующихся при анодной поляризации рабочих электродов.

Процессы МДО проводят, пропуская переменных ток между электродами. Однако роль катодной составляющей оставалось невыясненной.

В диссертационной работе Зайяра Линна не только устанавливались условия зажигания катодных микроразрядов, но и механизм влияния катодной составляющей переменного тока на структуру и свойства покрытий.

Так как последнее и является одной из основных целей данной диссертационной работы, то она, несомненно, **актуальна.**

Научная новизна.

В диссертационной работе Зайяра Линна предложены физико-химические модели реализации плазменных анодных и катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода. В основе этих моделей: 1) чередующее образование локальных анодного и катодного электродов на границе раздела паровая фаза, сформированная в сквозных порах покрытия, - электролит при протекании переменного тока между образцом и рабочей ванны из нержавеющей стали; 2) высокая напряженность электрического поля между металлической основой и электролитом. Зажигание интенсивных катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода происходит вследствие перезарядки границ раздела паровая фаза, сформированная при анодной поляризации рабочего электрода в сквозных порах покрытия, – электролит при протекании процесса МДО в анодно-катодном режиме. При этом обязательно выполнение, хотя бы, одного следующего условия: 1) получение покрытия с малым количеством сквозных пор, в которых реализуются эффективные микрозаряды; т. е. создание условия для выделения достаточной мощности в микрозарядах; 2) уменьшение pH электролита ($\text{pH} < 7$), что позволяет создать эффективный локальный анод, в основном, состоящий из катионов водорода. Протоны при относительно небольшой напряженности электрического поля могут приобретать вследствие их малой массы и радиуса, в отличие от других катионов, высокую кинетическую энергию и осуществлять интенсивную бомбардировку молекул паровой фазы и металлической основы дна сквозных пор покрытия. Инжектированные с молекул и металлической основы электроны при такой бомбардировке являются родоначальниками электронной лавины; 3) хемосорбция фтора на поверхности ряда металлов и сплавов. Фтор (фтор-ион) является самым эффективным элементом, в существенной степени изменяющим при хемосорбции на металлических материалах электронное состояние их поверхностных слоев. При этом значительно увеличивается вероятность инжектирования электронов в паровую фазу вследствие локализации отрицательного заряда (электронов) в поверхностных металлических слоях. Кроме того, установлено, что при проведении процессов МДО в анодно-катодном (А-К) режиме катодные пробои

вблизи металлической основы дна сквозных пор приводят к образованию атомов, а затем гидроксидов металлов в щелочных электролитах, заполняющих эти поры. При анодной поляризации рабочего электрода, когда электролит в сквозных порах насыщен анионом гидроксида алюминия или гидроксида магния, а мощность, выделяемая в микроразрядах недостаточна для выноса большей части материала из пор на поверхность покрытия, увеличивается количество расплава оксида алюминия или оксида магния, заполняющего эти поры, в том числе и продольные поры, расположенные вблизи и на границе раздела сплав – покрытие.

Кроме того, в его работе: 1) приведены экспериментальные данные о термическом воздействии микроразрядов на металлическую основу, приводящему к локальному плавлению, разогреванию расплав и выбросу части материалов покрытия и обрабатываемой детали в электролит, что приводит к образованию шлама при проведении МДО алюминиевого сплава; 2) показана взаимосвязь изменяющихся в процессе эксплуатации физико – химических свойств силикатно – щелочного электролита с составом сформированных покрытий на алюминиевом сплаве методом МДО.

Приведенного выше вполне достаточно, чтобы считать, что данная диссертационная работа имеет весомую научную ценность.

Практическая значимость.

Даны следующие рекомендации: 1) для получения износостойких, антикоррозионных покрытий процесс МДО следует проводить без появления интенсивных (видимых) катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода; 2) оценку скорости образования покрытия следует проводить по удельному изменению массы образцов в единицу времени, а не по скорости изменения толщины покрытия; 3) не стоит стремиться зажигать катодные микроразряды при проведении процессов МДО, так как не происходит оксидирование металлической основы в катодный полупериод протекания тока. Результаты работы диссертанта были использованы при выполнении государственных контрактов. Они могут быть рекомендованы для использования

в различных институтах и предприятиях, в частности: ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение», ОАО «Московское машиностроительное предприятие имени В. В. Чернышева», Центральный институт авиационного машиностроения им. П. И. Баранова, Институт физической химии и электрохимии РАН РФ, Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), ОАО «ИЛ»

Следовательно, диссертационная работа Зайяра Линна имеет и большое практическое значение.

Вместе с тем, следует отметить имеющиеся у меня к работе вопросы и замечания:

1) к сожалению, в работе Зайяра Линна не рассмотрено влияние интенсивных катодных микроразрядов на изменение фазового состава покрытий, формирующихся на алюминиевых сплавах после их МДО в щелочных электролитах;

2) диссертант не объясняет, почему его оригинальный расчет объемной пористости не был применен для покрытий, сформированных на магниевом сплаве МЛ5;

3) Зайяр Линн не указывает, каким образом он отличает катодные микроразряды от анодных при достижении толщины покрытий, формируемых на сплаве Д16, близкой к предельной толщине. Используемый метод фото-ЭДС не пригоден для регистрации катодных разрядов, поскольку определяет лишь интегральную светимость разрядов, не позволяя фиксировать различия в спектре регистрируемого излучения, а применение световодов не позволяет охватить всю поверхность изделий сложной геометрической формы. Следовательно, появляющиеся катодные искры не могут являться «датчиком», указывающим на необходимость прекращения проведения процесса МДО.

4) в методической части диссертант в числе прочих объектов исследования называет стальные пластины с напыленным плазменным методом алюминием, однако в результатах исследования не обсуждаются антикоррозионные характеристики покрытий на этих образцах; полагаю, что

более подробное изучение этих объектов могло бы существенно обогатить экспериментальную базу исследования.

Указанные замечания в незначительной степени уменьшают хорошее впечатление от представленной работы.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основное содержание работы опубликовано в пяти статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикаций научных результатов. Следует отметить, что одна его статья опубликована в журнале «Surface and coatings technology» (входящем в реферативную база научных публикаций Web of Science). Кроме того, ряд его основных положений изложен в двух тезисах докладов научно-практических конференций.

Автореферат написан ясно, четко и полностью отражает основное содержание диссертации.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа Зайяра Линн квалифицируется как законченная научно-исследовательская работа, выполненная на высоком научном уровне, отвечает всем требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Зайяр Линн, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Старший научный сотрудник
ФГБУН Института физической
химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН, к.х.н.

В. В. Душик

Подпись В. В. Душика заверяю
ученый секретарь Института, к.х.н.

И.Г. Варшавская

«10» ноября 2015 г

