

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы.

Модифицирование поверхности является важной задачей современной науки о материалах. Одним из наиболее перспективных методов следует считать плазменно-электролитную обработку (ПЭО) или микродуговое оксидирование (МДО). Подобное воздействие позволяет синтезировать на поверхности металлов вентильной группы наноструктурированные оксидные композитные слои, которые по многим показателям превосходят покрытия, сформированные иными методами. Сочетание функциональных свойств (высокая твёрдость, износо- и коррозионностойкость, электроизоляционные свойства, ряд специальных характеристик) делает возможным использование модифицированных изделий во многих областях промышленности.

При этом все возможности метода, активное технологическое использование которого началось лишь в 90-х годах прошлого века, а также его физико-химические аспекты изучены далеко не полностью. В частности, применительно к анодно-катодному режиму проведения МДО остаются относительно малоизученными процессы, происходящие в катодный полупериод. Также не до конца выяснена роль катодных разрядов в формировании покрытий.

Тематика работы находится в русле приоритетных направлений развития науки и техники и соответствует целому ряду пунктов Перечня

критических технологий Российской Федерации, определённых Указом Президента РФ от 7 июля 2011г. №899.

Всё перечисленное свидетельствует о несомненной актуальности темы, выбранной соискателем.

В ходе выполнения диссертационного исследования автором были последовательно **решены следующие задачи:**

- установлено влияние pH электролита на интенсивность горения катодных микрозарядов при МДО сплавов на основе магния, алюминия и γ -TiAl;
- определены условия одновременной реализации анодных и катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода при МДО лёгких конструкционных сплавов;
- разработаны модельные представления о механизмах реализации катодных микрозарядов и получено экспериментальное подтверждение выдвинутых гипотез при проведении МДО сплавов на основе алюминия, магния и γ -TiAl в различных электролитах;
- выявлено влияние интенсивности горения микрозарядов на строение, скорость роста покрытий, их антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе;
- разработаны модельные представления о механизме образования покрытий с высокими антикоррозионной способностью и адгезией к металлической основе на алюминиевом и магниевом сплавах.

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного аналитического оборудования и методов исследования, метрологическим обеспечением измерительных приборов, воспроизводимостью результатов. Интерпретация данных базируется на современных представлениях об основных механизмах МДО, удовлетворительно согласуется с результатами работ других исследований в области МДО лёгких конструкционных сплавов, в

частности, влиянием катодной составляющей переменного тока на строение и свойства формируемых покрытий.

Научная новизна. На мой взгляд, существо научной новизны работы может быть сведено к следующим позициям:

1. Разработаны модельные представления о механизмах и сформулированы условия зажигания катодных микрозарядов при МДО алюминия, магния и их сплавов, а также сплава на основе γ -TiAl.
2. Показана возможность управления энергией, выделяемой в катодных и анодных плазменных микрозарядах, за счёт изменения pH электролита, его концентрации и химической природы компонентов.
3. Установлены основные причины, приводящие к образованию на алюминиевых и магниевых сплавах покрытий, имеющих высокую антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе при проведении процессов МДО в АК режимах.

Практическая ценность

Значение полученных соискателем результатов исследования для прикладных целей подтверждается наличием содержащихся в работе конкретных рекомендаций по формированию покрытий с заданными свойствами, а также использованием теоретических положений и экспериментальных данных при выполнении ряда государственных контрактов.

Общая оценка содержания диссертации

Цель диссертационного исследования - разработка физико-химической модели механизмов реализации катодных микрозарядов и установление условий управления энергией, выделяемой в них, при проведении МДО лёгких конструкционных сплавов в АК режиме. Пояснительная записка состоит из введения, 3 частей, 7 глав, выводов, списка использованных источников из 160 наименований и изложена на 7 страницах, включая 7 таблиц и 42 рисунка.

Первая часть, состоящая из 3-х глав, представляет собой литературный обзор, в котором проанализированы: имеющиеся данные о механизмах возникновения анодных плазменных микрозарядов (глава 1); влияние катодной составляющей переменного тока на кинетику процесса МДО (глава 2); роль катодных микрозарядов при нагреве активного электрода для модифицирования поверхности металлических поверхности изделий методом электрохимико-термической обработки (глава 3).

Вторая часть посвящена описанию исследуемых материалов, экспериментального оборудования и методик исследования (главы 4 и 5).

В третьей части приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Описаны модельные представления о механизмах реализации катодных микрозарядов, представлены данные экспериментов в их подтверждение (глава 6). Дан анализ влиянию интенсивности катодных и анодных микрозарядов на строение, антикоррозионную способность покрытий и их адгезию к лёгким конструкционным сплавам (глава 7).

Представляется весьма интересной и информативной применённая соискателем методика определения интенсивности горения микродуговых зарядов с одновременным снятием ВАХ процесса оксидирования. Заслуживает внимания подтверждение того факта, что появление видимых катодных зарядов при проведении МДО указывает на достижение покрытием максимально возможной (предельной) толщины, при которой сохраняются его высокие функциональные свойства. Большую научную и практическую значимость имеет затронутый в работе вопрос о роли ионов фтора для активации металлической поверхности при оксидировании ряда металлов.

Материалы диссертации апробированы посредством опубликования 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 2 тезисов докладов на Всероссийских конференциях.

Автореферат и представленные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации. Тематика соответствует паспорту и

формуле научной специальности 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, пунктам 1, 3, 4, 6, 7 области исследований.

В целом работа производит положительное впечатление, однако ей присущи и отдельные недостатки.

Замечания по работе.

1. Следует отметить наличие в работе своеобразного построения фраз, опечаток и текстовых ошибок. С авторским синтаксисом – по-видимому, обусловленным двойным переводом (использованием неродного для соискателя языка) – можно примириться. Но, например, заголовок главы 2: «Роль катодной составляющей переменного тока на кинетику протекания процесса МДО»; дуближ источников информации в библиографическом списке (п. 40 и 99); отсутствие «легенды» к рисунку 2 (с. 29); данные о толщине естественной пассивирующей плёнки на Al до 20 мкм (с. 23); пассаж об окислении в атмосфере аргона (с. 118, на самом деле – в азоте!) требуют корректировки.
2. На стр. 94 при сравнении вида вольтамперных характеристик МДО сплава Д16 в щелочном и кислотных электролитах (рисунки 32 – 34) вероятно пропущена отсылка к рис. 21 со стр. 79.
3. Не ясно, почему жаростойкость оксидированного γ -TiAl испытывали в вакууме, а остальных сплавов, подвергнутых МДО, – на воздухе? (с. 70 диссертации)
4. Оценивали ли соответствие данных измерений толщины покрытий, произведённых толщиномером ISOSCOPE FMP10, и результатов, полученных при помощи оптического и электронного микроскопа (кроме случая измерения толщины высокопористого покрытия на γ -TiAl, где зафиксировано расхождение более 70%).
5. В разделе 6.3 приведены фотографии разрядов, полученные на разных материалах в различных электролитах, что не совсем удобно для

сопоставления. Кроме того, необходимо дать пояснения, как дифференцировали типичные катодные и анодные микроразряды, показанные на рисунках 26 и 29.

6. Замечание по табл. 3 стр. 102: чем обусловлена разница в данных определения фазового состава покрытия на сплаве МЛ5, полученных симметричной и асимметричной съёмках? Утверждение «Из этих экспериментальных данных следует, что в основном фторид магния находится во внешнем слое покрытия...» требует аргументации.

7. Доказательства невозможности оценки скорости образования покрытия по скорости роста его толщины (с. 105-107, табл. 4-6) представляются неочевидными. Здесь, видимо, терминологическая проблема: нужно было разделить понятия «рост толщины покрытия» и «скорость синтеза (образования) материала покрытия».

8. В разделе 7.1 представлены очень скудные сведения об изучении влияния интенсивности катодных и анодных микроразрядов на антикоррозионную способность и адгезию покрытий. В частности, есть отдельные данные о питтинговой коррозии для оксидированного в различных электролитах при анодно-катодном режиме МЛ5, разрозненные данные испытаний в соляном тумане оксидированного в различных электролитах и при разных режимах Д16. Оценка адгезии представлена средней величиной – 80 МПа для анодно-катодных режимов без реализации интенсивных катодных микроразрядов и 30 МПа для покрытий, полученных в анодном режиме для сплава Д16. Представляется, что для обобщений, сделанных, например, на с. 108 или в п.4 раздела Выводы, имеющейся фактуры недостаточно.

Указанные замечания, тем не менее, не снижают научной ценности и практической значимости диссертационной работы, не умаляют её достоинств.

автор заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

Правительства РФ в области науки и техники

Борис Львович Крит

109383, г. Москва, ул. Полбина, 45,
e-mail: bkrit@mail.ru +7(916)6772608

Подпись Крита Б.Л. удостоверяю:
Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.110.04

« 01 » 10 2015 г.



С.В. Скворцова