



**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН)
пр. 100-летия Владивостока, 159,
г. Владивосток, 690022, Россия
Тел., факс: (423) 2312590
E-mail: chemi@ich.dvo.ru
ИНН 2539007698 КПП 253901001**

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора
по научной работе и инновациям
доктор технических наук

А.А. Юдаков



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Барановой Татьяны Александровны «Закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов в микроплазменном режиме», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время в различных конструкциях, устройствах, в том числе в специальной технике, широко применяются алюминий, титан, цирконий, перспективно широкое использование магния и его сплавов. В ряде случаев применение этих металлов возможно при условии нанесения на их поверхность защитных слоев, обеспечивающих определенные функциональные качества материалу. Так, в некоторых случаях важно защитить конструкционный металл или сплав от механических повреждений, от изменений в фазовом и агрегатном (испарение, перевод в расплав) состоянии, вызываемых механическими или термическими, в том числе высокоэнергетичным импульсными, или точечными, воздействиями. Поэтому цель и задачи работы, направленной на установление закономерностей синтеза специализированных функциональных слоистых материалов, сочетающих металлические и наноструктурированные неметаллические неорганические слои (ННН-слои), стойких при ударных термических и механических воздействиях, имеют важное научное и практическое значение.

В работе одним из этапов синтеза слоистых поверхностных композиций является микроплазменное нанесение оксидных слоев в растворах электролитов. Метод позволяет синтезировать сложные по составу ННН-покрытия на металлах и сплавах, обладающие не

только защитными свойствами, но и с перспективой применения в катализе, в качестве слоев, поглощающих электромагнитное излучение, покрытий с определенными магнитными, оптическими или биосовместимыми характеристиками. Рассматриваемая диссертационная работа впервые системно показывает, что, сочетая микроплазменное оксидирование с последующими этапами химического и электрохимического осаждения специально подобранных металлов, можно придать поверхности определенное строение, состав и функциональные свойства. Разработанный в диссертации подход открывает перспективы для получения на основе микроплазменных ННН-слоев защитных токопроводящих покрытий, слоев, способных катализировать определенные реакции и процессы или служить основой для их создания, для формирования систем, поглощающих электромагнитное излучение.

Согласно представленному в приложении к диссертации акту, разработанный при выполнении диссертации способ синтеза композиционных слоев на сплаве магния представляет практический интерес при применении магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры в аэрокосмической технике.

Все вышесказанное подтверждает актуальность выполненных исследований, их безусловную научную и практическую значимость.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти разделов и заключения (выводов) и списка литературы, включающего 160 наименований. В приложении к диссертации представлен акт о реализации результатов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

В первом разделе выполнен краткий анализ современного состояния исследований в области микроплазменного оксидирования. Отмечена оригинальность и практическая значимость предложенного ранее в коллективе, руководимом А.И. Мамаевым, и использованного в работе импульсного режима микроплазменного синтеза оксидных слоев. Рассмотрены требования к покрытиям, эксплуатируемым в условиях повышенных температурных и механических нагрузок, и основные методы их получения. Сделано заключение, что способами снижения напряжений, вызванных механическими и термическими воздействиями, являются повышение теплопроводности покрытия, а также управление текстурой границы раздела металл основы – покрытие. Обзор основан на анализе значительного количества отечественных и зарубежных работ. На основе результатов анализа и поставленной цели, сформулированы задачи исследований.

Второй раздел посвящен выполненному диссертантом и коллегами теоретическому моделированию процессов синтеза и разрушения слоистых материалов. Обосновано предположение, что решение поставленной цели может быть достигнуто, если на металл с нужной текстурой поверхности последовательно нанести методом микроплазменного

оксидирования термостойкий оксидный пористый ННН-слой, затем методом химического осаждения пластичную, хорошо проводящую электрический ток и тепло медь, затем электроосаждением слои тугоплавких металлов – вольфрама и молибдена. Предложена модель зарождения и эволюции «нитевидных» каналов в покрытиях при микроплазменном оксидировании вентильных металлов. На основе расчетного моделирования определены области псевдодолнового текстурирования (шаг и амплитуда) границы раздела металл основы – ННН-слой, позволяющие достичь как максимального сцепления ННН-покрытия с металлом, так и уменьшить возникающие временные термические и механические напряжения в системе. Определена область значений оптимального шага текстуры 31,4 – 36,9 мкм.

В третьем разделе приведены сведения об использованных при выполнении экспериментальных исследований аппаратуре, веществах и методах.

В четвертом разделе представлены результаты подбора составов электролитов, растворов, режимов микроплазменного синтеза ННН-покрытий и нанесения на них путем последующей обработки слоев выбранных металлов. В использованных электролитах на алюминии, магнии, титане и цирконии синтезированы ННН-покрытия толщиной 20-25 мкм, с размерами пор, в зависимости от природы металла, в пределах от 1 до 15 мкм и общей пористостью 13–21 %. Получены данные по составу ННН-покрытий, параметрам их наноструктурирования. Известное явление образования волноподобного текстурирования границы раздела металл основы – покрытие при микроплазменной обработке в работе впервые применено для получения текстуры с нужным шагом повторения фрагментов. После повторения 3-4 циклов синтеза/стравливания ННН-покрытий получен оптимальный, оцененный на основе расчетного моделирования, шаг текстуры. Далее приведены особенности химического осаждения на нанесенное на нужную текстуру диэлектрическое ННН-покрытие слоя меди толщиной 3-5 мкм и последующего электрохимического осаждения дополнительных слоев вольфрама и молибдена толщиной, соответственно, 5–7 и 7–10 мкм. Приведены химизм процессов, данные по морфологии, пористости и составу слоев.

В пятом разделе описаны и проанализированы экспериментальные результаты исследования процессов разрушения полученных материалов: Me/ННН-слой, Me/ННН/Cu, Me/ННН/Cu/W и Me/ННН/Cu/W, где Me – Mg, Al, Ti или Zr, при локальных термическом и механическом воздействиях. Показано, что синтезированные материалы с двух-, трех- и многослойным покрытием более устойчивы, чем однослойные. Тестирование устойчивости материалов к ударным локальным термическим воздействиям выполнено в жестких условиях воздействия в одну точку в течение 7 нс пяти однократных импульсов лазерного луча с длиной волны 1064 нм и мощностью в каждом импульсе 3 ГВт/см². Воздействие

инфракрасного лазера на ННН-слой приводит к его испарению. Воздействие на многослойные покрытия приводит к испарению слоев тугоплавких металлов до слоя меди. Последний может плавиться, заполняя образующиеся поры и трещины (эффект «залечивания»).

В конце каждого раздела сформулированы выводы.

В заключении к диссертации обобщены основные результаты исследований. Выводами их назвать сложно ввиду их обширности. Сделанные заключения по диссертации обоснованы. В целом диссертация представляет собой оригинальное завершённое исследование с логической взаимосвязью между разделами. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автор показал способность к творческому анализу литературных данных, теоретическому моделированию, экспериментальным исследованиям, к грамотному описанию полученных результатов, формулировке на их основе правильных и логичных заключений.

Научная новизна, практическая значимость, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и заключений диссертации.

Научная новизна. К наиболее существенным новым и оригинальным результатам следует отнести:

- впервые предложенную концепцию создания на вентильных металлах стойких к механическим и термическим высокоэнергетичным локальным воздействиям слоистых покрытий, включающую микроплазменный синтез и последующее нанесение химическими и электрохимическими методами нескольких слоев металлов определенной природы, и ее экспериментальное подтверждение;

- разработку оригинальной модели возникновения и эволюции нитевидных каналов в неорганических оксидных микроплазменных покрытиях;

- выполненное расчетное моделирование влияния параметров текстуры поверхности обрабатываемого металла на распределение напряжений в системе металл – покрытие при локальных механических и термических воздействиях;

- впервые экспериментально установленные закономерности изменения параметров текстуры границы раздела металл – оксидное покрытие последовательным чередованием циклов микроплазменный синтез оксидных покрытий/их травление;

- впервые выполненный синтез слоистых материалов «вентильный металл/оксидный слой/Cu/W/Mo», определение их состава, строения, морфологии и экспериментальное установление закономерностей влияния каждого нанесенного слоя на стойкость материала в целом к механическим и высокоэнергетичным локальным термическим воздействиям.

Практическая значимость обобщенных в диссертации исследований очевидна. Это разработка способа получения слоистых покрытий, способных защитить вентильные металлы,

в том числе легкоплавкие алюминий и магний, от механических и высокоэнергетичных температурных, в том числе точечных, воздействий. Акт, приложенный к диссертации, подтверждает важное практическое значение разработанной на основе выполненных в диссертации исследований технологии получения слоистых покрытий при решении задач перехода к использованию магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры в аэрокосмической технике. Полученные результаты расширяют представления о комбинировании микроплазменного метода с другими известными методами обработки поверхности с целью синтеза покрытий с определенными строением, составом и функциональными свойствами. Развитые в работе приемы могут быть использованы для получения на основе микроплазменных покрытий слоистых поверхностных структур электропроводных, поглощающих или отражающих электромагнитное излучение, как основа для получения материалов на металлических основах, способных катализировать окислительно-восстановительные реакции.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и заключений диссертации

Полученные результаты достоверны, так как они основаны на фундаментальных представлениях неорганической и физической химии, теоретическом расчетном моделировании, комплексе взаимодополняющих современных методов исследований, воспроизводятся на разных по природе вентильных металлах.

Результаты и положения, выносимые на защиту, являются научно обоснованными, непротиворечивыми, подтверждены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Соответствие паспорту научной специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия по областям исследования «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», пп.1, 5 специальности.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации результаты могут найти применение в КБ разного профиля при проектировании специализированных конструкций и устройств на основе магния, алюминия, титана и циркония, а также на предприятиях по их выпуску, в том числе для изделий авиационной и ракетно-космической техники.

Результаты исследований, развитые в работе экспериментальные приемы и теоретические подходы могут найти применение в научно-исследовательских организациях и научных коллективах РФ, работающих в области создания и исследования новых

функциональных поверхностных слоев на металлах и сплавах методами традиционного анодирования и микроплазменного (микродугового, плазменно-электролитического или анодно-искрового) синтеза и комбинирования его с другими методами поверхностной обработки, в том числе в Московском, Воронежском, Петрозаводском государственных, Дальневосточном и Южно-Российском федеральных университетах, в Московском авиационном институте, в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС, в Российском университете нефти и газа имени И.М. Губкина, в Уфимском государственном авиационном техническом университете, в Институте химии ДВО РАН, Институте неорганической химии СО РАН, в Институте физической химии и электрохимии РАН, Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов.

Замечания и вопросы

По диссертации, ее оформлению и содержанию возникли следующие замечания и вопросы.

1. Микроплазменный синтез – один из этапов получения разработанных в диссертации слоистых защитных покрытий. Поэтому название работы «Закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов в микроплазменном режиме» не точно отражает ее содержание.

2. В автореферате и диссертации отсутствуют четко сформулированные краткие выводы по работе.

3. В списке литературы к диссертации в целом ряде ссылок отсутствует полный перечень авторского коллектива, что затрудняет анализ материала, отнесение ссылки к определенной группе авторов.

4. В разделе 4 схематично, не развернуто, описаны подбор составов электролитов для микроплазменного синтеза и режимы обработки. Например, почему во всех случаях длительность обработки 20 минут? Почему амплитудное напряжение в импульсе для сплавов магния и алюминия 400 В, а для титана и циркония 300 В? Почему в обоих случаях длительность импульса 200 мкс? Что будет, если эти параметры изменить? Также очень скупо описаны и проанализированы приведенные на рисунках 4.1, 4.3, 4.5 4.6 циклические вольтамперные характеристики.

5. В таблицах 4.11, 4.13, 4.15 определен шаг текстуры с точностью до сотых долей мкм. Какова точность определения этого параметра? Почему не приведена ошибка измерений?

6. В разделе 2 развиты модельные представления об образовании и эволюции численности нитевидных каналов в микроплазменных покрытиях. Развитые представления, безусловно, представляют научный интерес. Но так как этот материал далее при выполнении работы не используется, он выглядит оторванным от основного направления исследований.

7. Микроплазменным синтезом получены на алюминии, магнии, титане и цирконии ННН-слои толщиной 20–25 мкм, с размерами пор, в зависимости от природы металла и электролита, в пределах от 1 до 15 мкм и общей пористостью 13–21 %. Далее химически осаждены слои меди толщиной 3–5 мкм и электрохимически слои вольфрама и молибдена толщиной 5–7 и 7–10 мкм соответственно. Это оптимальные значения параметров для достижения поставленных целей? Что будет, если их изменить?

8. В работе предложены и подробно проработаны достаточно сложные методики синтеза слоистых оксидно-металлических покрытий на нескольких вентильных металлах (Al, Mg, Ti, Zr). Однако не совсем ясно, в чем заключается конкретная ценность и перспективность в плане практического применения таких композиционных материалов на основе титана и циркония.

9. В работе предложен новый, но достаточно трудоемкий и многоэтапный способ «микроплазменного текстурирования» поверхности обрабатываемого металла. Известны ли альтернативные способы создания нужной текстуры?

10. В диссертации встречаются опечатки и небрежное оформление результатов. Например, рисунок 4.6 начинается на странице 73 (часть (а)), а заканчивается на странице 74 (часть (б) и подпись).

Возникшие вопросы и сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость работы и не влияют на обоснованность защищаемых положений.

Общее заключение по диссертации

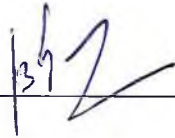
Общее впечатление от диссертационной работы сугубо положительное. Барановой Т.А. сформулирован ряд идей и положений, которые на высоком уровне обоснованы теоретически и экспериментально. Диссертация является завершенной и цельной научно-исследовательской работой на актуальную тему. Получены новые результаты, предложены новые способы обработки, которые имеют важное научно-практическое значение. Заключение и рекомендации работы обоснованы.

Результаты работы прошли хорошую апробацию на международных и российских конференциях. По результатам работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, 4 статьи в материалах международных конференций, получен один патент. Автореферат и публикации отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении научных степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016), а ее автор, Баранова Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации составлен доктором химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия) Рудневым Владимиром Сергеевичем. Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН (протокол №129 от 10 марта 2017 г.).

Заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов ФГБУН Институт химии ДВО РАН,
доктор химических наук


_____ В.С. Руднев

Подпись д.х.н. Руднева В.С. подтверждаю,
ученый секретарь ИХ ДВО РАН, к.х.н.
кандидат химических наук




_____ Д. В. Маринин