

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

1. Актуальность темы диссертации

Нанесение защитных покрытий на металлы в микроплазменном режиме при воздействии на материалы энергетическими потоками высокой плотности приводит к направленной модификации их структуры и свойств, создавая возможности синтеза новых материалов. Известно, что микроплазменное окисление короткими импульсами, позволяющее локализовать высокоэнергетические потоки на границе раздела фаз, позволяет синтезировать слоистые наноструктурные неметаллические неорганические (ННН) покрытия с определенными физико-механическими свойствами. Расширение спектра эксплуатационных свойств покрытий может быть обеспечено синтезом слоистых структур с соединением металлических и ННН слоев. Изучение закономерностей формирования поверхностных структур – многослойных покрытий, способных надежно работать при высоких температурах и механических нагрузках, представляется весьма актуальным.

Вопросы, затронутые в диссертации Т.А. Барановой, посвящены исследованию синтеза на поверхности металлов (Al, Mg, Ti, Zr) в микроплазменном режиме слоистых покрытий, состоящих из металлических и ННН слоев, стойких к термическим и механическим воздействиям, и интересны не только с точки зрения развития фундаментальных представлений о формировании таких покрытий, но и имеют перспективное практическое применение в плане повышения жаростойкости и жаропрочности материалов, что является важнейшей задачей для промышленности.

В связи с вышеизложенным, тема диссертации Т.А. Барановой, связанная с экспериментальным и теоретическим изучением закономерностей синтеза нового класса многослойных защитных покрытий на металлах, оценкой их структуры и функциональных свойств, представляется весьма востребованной и актуальной.

Необходимо отметить, что данная работа была поддержана различными грантами, а именно: Министерством образования и науки РФ, в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по теме «Разработка методов формирования многофункциональных многослойных покрытий различного назначения на сплавах алюминия, титана, магния, циркония», № 16.461.2014/К; в рамках Государственного контракта № 14.513.11.0057 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по теме: «Разработка физико-химических основ технологии формирования функциональных наноструктурных неметаллических неорганических покрытий микроплазменным методом при наноразмерной локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз»; в рамках договора № 7751 «Разработка технологии микродугового оксидирования для несущих конструкций бортовой аппаратуры» на 2014–2016 гг.

2. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации, приведенные в рассматриваемой работе, вполне обоснованы, поскольку автором выполнен необходимый комплекс исследований от создания теоретических предпосылок и проведения большого количества лабораторных экспериментов до логического обсуждения полученных результатов.

3. Достоверность результатов работы

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что экспериментальные исследования проведены посредством использования современных физико-химических и физико-механических методов исследования, в соответствии с действующими государственными стандартами

или многократно апробированными на практике методиками на современном аналитическом оборудовании.

Полученные в работе результаты находятся в полном соответствии с фундаментальными представлениями химии и теоретическими расчетами. Выносимые на защиту положения и выводы являются **обоснованными** и подтверждены экспериментально.

4. Научная новизна

Наиболее интересные результаты настоящей работы, имеющие существенную **новизну**, заключаются в следующем:

- установлены закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов с заданной псевдодолновой текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие, предназначенных для работы в условиях повышенных термических и механических нагрузок;

- проведено моделирование распределения нагрузок в слоистом материале при действии растягивающих и отрывных сил, возникающих на текстурированной границе раздела слоев при локальном термическом и механическом воздействии, определены значения параметров текстуры, при которых напряжения в слоистом материале минимальны;

- разработан метод направленного микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов;

- предложены составы растворов электролитов и режимы микроплазменного синтеза многослойных покрытий на Al, Mg, Ti, Zr с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие.

5. Значимость результатов для науки и практики

Результаты математического моделирования процесса разрушения материала с ННН покрытием при ударном термическом и механическом воздействии позволяют оценить область значений параметров текстуры границы раздела металл основы – ННН покрытие, при которых возникающие напряжения принимают минимальные значения. На основе результатов модельного расчета разработан метод направленного микроплазменного

текстурирования поверхности металла основы, обеспечивающий синтез слоистого материала с прочным соединением слоев.

Практическая значимость работы состоит в разработке методик синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых покрытий различного типа, устойчивых к внешним ударным термическим и механическим нагрузкам. Результаты диссертации, посвященные синтезу многофункциональных покрытий на магнии, титане и алюминии, практически значимы для авиационной и ракетно-космической промышленности, в том числе для обеспечения перехода к использованию магниевых сплавов в несущих конструкциях бортовой радиоэлектронной аппаратуры.

6. Оценка содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка использованных источников из 160 наименований, изложена на 130 страницах, содержит 22 таблицы, 31 рисунок и 1 приложение.

Во *введении* обоснована актуальность темы работы, определены цель и задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В *первом разделе* дан краткий литературный обзор, характеризующий состояние и степень проработанности темы исследования. Представлен метод микроплазменного оксидирования, приведены преимущества данного метода перед другими способами синтеза покрытий на металлах и сплавах; перечислен ряд модельных представлений о механизме образования и роста покрытий в микроплазменном режиме; обобщены сведения о выборе состава электролита и режима, в том числе импульсного; приведены требования к покрытиям, эксплуатируемым при повышенных температурах; выполнена постановка цели и задач работы.

Второй раздел состоит из четырех параграфов. Первый содержит обоснования выбора объектов исследования и особенностей синтеза термостойкого слоистого покрытия, включающего стадию текстурирования поверхности металла. Во втором параграфе излагаются положения развиваемой

в работе модели роста покрытия на металлах в микроплазменном режиме, базирующиеся на концепции формирования нитевидных каналов и их взаимного влияния. В рамках данной модели определяются зависимости количества нитевидных каналов от времени и скорости роста покрытия. Третий параграф посвящен результатам расчета распределения температурного поля для гладкой и текстурированной границы раздела металл основы – ННН покрытие, позволившим сделать вывод о неравномерном уменьшении температуры от точки теплового воздействия для текстурированной поверхности. Так же представлены (в графическом формате) результаты моделирования влияния величины амплитуды и шага текстурирования металла основы на распределение температуры. В заключительной части описаны модельные расчеты распределения напряжений в системе металл основы – ННН покрытие в результате термических и механических воздействий, на их основе определены параметры текстуры поверхности металла основы, при которых возникающие напряжения минимальны. Кроме того, приведена информация о результатах моделирования влияния деформации на распределение напряжений.

В третьем разделе представлен перечень использованных в эксперименте реактивов; приведены возможные диапазоны параметров импульсного микроплазменного процесса; указывается на возможность прогнозирования свойств синтезируемых покрытий, исходя из регистрируемых в процессе их роста циклических вольтамперных зависимостей; описываются методики проведения различных стадий синтеза покрытия, а также использованных методов исследования структуры и свойств синтезируемых покрытий.

В четвертом разделе сначала дано описание объектов исследования и их предварительной обработки, методики подготовки и проведения синтеза покрытий, далее последовательно представлены результаты изучения особенностей синтеза, морфологии поверхности, элементного и фазового состава покрытий на алюминии, магнии, титане и цирконии. Второй параграф раздела посвящен разработанной методике микроплазменного текстурирования

поверхности металла основы, заключающейся в чередовании стадий синтеза и стравливания покрытия. На основе оценки параметров шероховатости R_a , R_z и S_m сделано заключение о целесообразности трехкратной реализации операций синтеза/стравливания покрытий, поскольку в этом случае имеет место наибольшая величина параметров R_a и R_z . Так же автором формулируется вывод о соответствии экспериментально полученных значений параметра S_m для трехкратного текстурирования поверхности металла шагу текстурирования, найденному при моделировании. Далее, в четырех параграфах последовательно обсуждаются результаты синтеза и исследования многослойных (двух-, трех-, четырех- и пятислойных) покрытий, полученных на предварительно текстурированной разработанным методом поверхности металла основы. Описываются методики последовательных процессов химического осаждения меди, электроосаждения вольфрама и электрохимического осаждения молибдена на поверхность пористых покрытий, приводятся электронно-микроскопические изображения и элементный состав поверхности многослойных покрытий на магнии.

В *пятом разделе* представлены результаты изучения процесса разрушения синтезированных слоистых покрытий на магнии с текстурированной границей раздела металл основы – ННН покрытие при локальном термическом и механическом воздействиях. Автором обоснован выбор металла основы; выполнен анализ влияния каждого из слоев на физико-механические характеристики образцов при предельной разрывной и постоянной нагрузках; представлены результаты сравнительного исследования изменения морфологии поверхности покрытий при механическом воздействии в зависимости от нанесенных слоев. Достаточно подробно охарактеризован процесс образования и развития микротрещин под действием механической нагрузки. Далее обсуждаются результаты оценки прочности соединения слоев для многослойных покрытий, синтезированных на магнии, титане и цирконии, подвергнутых локальному термическому воздействию лазерным излучением, с

привлечением методов линейной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

В *заключении* сформулированы основные результаты работы.

По диссертации имеются некоторые замечания

1. Во втором разделе (параграф 2.2) автором излагаются положения модели роста покрытия на металлах в микроплазменном режиме, основанные на концепции формирования сквозных нитевидных каналов и их взаимного влияния. Автор опирается на рис. 2.2 (стр. 37), на котором, согласно подписи под рисунком, в диссертации приведена микрофотография шлифа оксидного покрытия с нитевидными каналами. Аналогичное изображение, находящееся в автореферате на стр. 9, в виде рис. 2, озаглавлено "Шлиф ННН покрытия на алюминии". Поскольку автор опирается на данное изображение, принимая наличие нитевидных каналов в ННН покрытии как данность, то неплохо бы пояснить, что же именно изображено на данном рисунке? Если это покрытие на алюминии, то какой чистоты был использован металл? Каковы условия синтеза изображенного покрытия, состав электролита? И, наконец, каково увеличение для этого изображения, оно отсутствует и невозможно хотя бы оценить поперечный размер канала и толщину покрытия.

2. Известно, что присутствие таких каналов микроскопического размера весьма характерно для традиционного порообразующего анодирования литейных сплавов алюминия, содержащего достаточно большое количество кремния. Автор указывает на присутствие в каналах частиц нерастворимого соединения (в автореферате – гидроксид металла основы, т.е. алюминия), однако данных, подтверждающих структуру частиц, не приведено.

3. В работе для анализа фазового состава покрытий был использован метод дифракции рентгеновских лучей. Однако результаты представлены только в табличном формате, ни одной рентгенограммы не приведено. Поскольку автором вывод о наноструктурированности покрытий делается на основе оценки величины областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз как показателя размера кристаллитов, то нет ли

возможности привести сведения, по каким именно дифракционным линиям оценивалась величина ОКР, например, для покрытий, синтезированных на магнии (таблица 4.6, стр. 71), а также какова точность такой оценки?

4. Автором большое внимание уделяется анализу шероховатости покрытий, однако ни одного профиля в работе не представлено, а информация о параметрах шероховатости представлена без указания погрешностей (например, таблицы 4.13, 4.15).

5. В работе представлены электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий с микронным разрешением. Почему не было выполнено изучение морфологии шлифов как в микронном, так и в наноразмерном разрешении?

6. В качестве замечания хотелось бы отметить некоторую небрежность в оформлении текста диссертации. Так, в некоторых формулах (2.1, 2.2, стр. 40 – 41) расшифрованы не все символы; перепутана последовательность страниц 68 и 69; на рисунках и в подписях к ним нет пояснений о принадлежности того или иного цвета зависимости, хотя в автореферате они имеются.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую ценность работы и не влияют на обоснованность защищаемых положений.

7. Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в 3 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, получен один патент. Материалы работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и получили одобрение ведущих специалистов в данной области.

8. Автореферат написан ясно, четко и адекватно отражает основное содержание диссертации.

9. Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация по своему содержанию 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 паспорта специальности).

10. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть рекомендованы к внедрению на предприятиях, связанных с производством и разработкой перспективных материалов, деталей и узлов промышленного назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях интенсивных тепловых и механических воздействий. Полученные в диссертации результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области фундаментальных и прикладных исследований микроплазменного синтеза покрытий на металлах и сплавах.

Разработанные Т.А. Барановой методики синтеза функциональных наноструктурных композиционных многослойных покрытий на предварительно текстурированной поверхности металлов могут быть рекомендованы для нанесения покрытий на изделия авиационной и ракетно-космической промышленности и могут быть использованы в различных организациях и предприятиях данного профиля.

11. Заключение

На основании экспертизы представленной работы можно сделать выводы, что диссертация Т.А. Барановой «Закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов в микроплазменном режиме» является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне на актуальную тему, и содержит новые научные результаты. Приведенные в работе научные результаты, расширяют физико-химические представления о применении микроплазменного оксидирования для синтеза многослойных покрытий с заданным химическим составом и свойствами на металлах. Проведенные автором исследования, посвященные изучению закономерностей синтеза в микроплазменном режиме слоистых наноструктурных металлоксидных покрытий с заданной текстурой границы раздела металл основы – ННН покрытие, можно квалифицировать как научно обоснованные технические

решения, использование которых вносит существенный вклад в создание и развитие мультифункциональных наноструктурированных материалов. Полученные автором результаты имеют как теоретическую, так и практическую ценность, являются достоверными; сформулированные выводы и заключения обоснованы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертация Т.А. Барановой отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Баранова Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры информационно-измерительных
систем и физической электроники,
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
профессор

Яковлева Наталья Михайловна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения
высшего образования «Петрозаводский государственный университет»; 185910,
Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33; (8142) 71-10-01;
rectorat@petsu.ru; www.petsu.ru

17 марта 2017 г.

Подпись Н.М. Яковлевой заверяю

Ученый секретарь Ученого совета ПетрГУ



Л.А. Девятникова