

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Барановой Татьяны Александровны

«ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ»,

предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

В настоящее время исследования многих ведущих мировых научных центров направлены на разработку методов и технологий получения функциональных защитных покрытий, устойчивых к экстремальным воздействиям. Особенно востребованными подобными покрытиями оказываются в технических устройствах, предназначенных для бесперебойной работы в агрессивных средах или в космическом пространстве. Разработка технологии создания на металлической поверхности покрытия, сочетающего свойства ударопрочности и термостойкости, является сложной проблемой и требует применения новых нетрадиционных методик контролируемого воздействия на материалы.

Рассматриваемая работа Т.А. Барановой решает задачи расширения представлений о физико-химических процессах, определяющих формирование и характеристики ударопрочных и термостойких неорганических покрытий, а так же задачи расширения областей их практического применения, что и определяет **актуальность** данного диссертационного исследования.

Объектом исследования в диссертационной работе являются ударопрочные и термостойкие многослойные наноструктурные покрытия, создаваемые на поверхности металлов путем выполнения последовательности операций, включающих микроплазменную обработку, электрохимическое текстурирование и электрохимическое нанесение слоев из тугоплавких металлов.

Экспериментальный материал, представленный в диссертационной работе Т.А. Барановой, убедительно доказывает выдвинутые защищаемые положения. Сами защищаемые положения являются обоснованными и представляют как фундаментальный, так и практический интерес.

Защищаемое положение 1. Состав и строение слоистого материала, стойкого к ударным термическим и механическим нагрузкам, и закономерности его синтеза. Материал содержит металл основы (алюминий, магний, титан, цирконий и их сплавы), поверхность которого подвергается текстурированию для получения текстуры с заданным шагом с целью создания прочного соединения последующих слоев с металлом основы. На текстурированную поверхность металла основы при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме синтезируется пористый наноструктурный неметаллический неорганический слой, состоящий из оксидов металла основы и оксидов солей металлов, введенных в раствор. С целью распределения температурных напряжений в слоистом материале, а также придания электропроводных свойств, на данном пористом слое синтезируется теплопроводный подслой меди, который осаждается не только на поверхность слоя, но и в его поры. На подслое меди осуществляется поочередно синтез слоев тугоплавких металлов – вольфрама и молибдена, обладающих более высокой температурой плавления и более низкой теплопроводностью. При этом каждый последующий металлический слой осаждается в поры и на поверхность предыдущего для осуществления эффекта «сшивки» слоев, что обеспечивает дополнительную прочность их соединения.

Доказано экспериментальными данными главы 4. Выводы 1, 2.

Защищаемое положение 2. Управляемый пошаговый метод микроплазменного текстурирования поверхности металлов вентильной группы. Растворы электролитов и режимы микроплазменных процессов для формирования псевдодолновой текстуры поверхности магния, титана, циркония, алюминия и их сплавов с заданными параметрами.

Доказано экспериментальными результатами главы 4. Выводы 3, 4.

Защищаемое положение 3. Методики синтеза двух- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) / наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) / наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие / Cu / W) и многослойных (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие / Cu / W / Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие. Режимы микроплазменных и электрохимических процессов синтеза наноструктурных неметаллических неорганических и металлических покрытий и составы растворов электролитов для их синтеза на магнии, титане, цирконии, алюминии и их сплавах.

Доказано экспериментальными данными главы 4. Выводы 7–9.

Защищаемое положение 4. Метод контроля скорости процесса синтеза наноструктурных неметаллических неорганических покрытий при высокоэнергетическом воздействии в микроплазменном режиме на основе регистрации вольтамперных зависимостей.

Доказано экспериментальными данными главы 4. Вывод 5.

При выполнении экспериментальной научной работы Т.А. Баранова использовала набор современных методов исследования (электромагнитное и вихретоковое измерение толщины слоев, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ) и современного оборудования (дифрактометр XRD-6000, профилометр Micro Measure 3D Station, толщиномер QuaNix 1500, электронный микроскоп SEM 515 Phillips и др.), привлечение которых было оправдано и соответствовало поставленным задачам исследования.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов с заданными параметрами (шагом и амплитудой) псевдволновой текстуры границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, предназначенных для работы в условиях повышенных термических и механических нагрузок. Закономерности синтеза заключаются в следующем: получение пористого наноструктурного неметаллического неорганического покрытия на текстурированной псевдволновой поверхности металла основы; синтез в порах и на поверхности наноструктурного неметаллического неорганического покрытия меди в качестве подслоя, обладающего высокими пластичностью, тепло- и электропроводностью; синтез в порах и на поверхности медного подслоя вольфрамового покрытия, обладающего более высокой температурой плавления и более низкой теплопроводностью; синтез в порах и на поверхности слоя вольфрама молибденового покрытия, обладающего более низкой температурой плавления, но возможностью при своем испарении охлаждать материал, на котором он синтезирован. Определены необходимые растворы электролитов и режимы для нанесения каждого из слоев.

2. Впервые проведено моделирование процесса образования и роста пор в наноструктурном неметаллическом неорганическом покрытии сложного состава, синтезированном при высокоэнергетическом воздействии в импульсном микроплазменном режиме в растворе электролита, которое позволяет определить динамику образования и развития пор в зависимости от времени процесса и толщины покрытия. 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. В результате определены значения параметров текстуры (шаг 31,4–36,9 мкм, амплитуда

может принимать любое значение), при которых напряжения в слоистом материале минимальны. Это обеспечивает стойкость соединения в условиях экстремальных механических и термических нагрузок.

3. Разработан метод микроплазменного текстурирования поверхности вентильных металлов, позволяющий получить текстуру с заданными параметрами (шагом и амплитудой). Данный метод содержит значительное количество факторов управления, включающих в себя состав раствора электролита, продолжительность электровоздействия и способы его организации, а также электрические параметры процесса и возможность пошагового текстурирования.

4. Разработан метод контроля и управления процессом синтеза наноструктурных неметаллических неорганических слоев в микроплазменном режиме, который заключается в регистрации вольтамперных зависимостей в процессе синтеза покрытия. Изменение величины площади токов позволяет судить о толщине наноструктурного неметаллического неорганического покрытия и его пористости.

5. Разработаны составы растворов электролитов и режимы синтеза слоистых материалов разных типов: двух- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) / наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие), трех- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) / наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие/Cu), четырех- (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr)/наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие / Cu / W) и многослойных (металл основы (Al, Mg, Ti, Zr) / наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие / Cu / W / Mo) материалов с заданной текстурой границы раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие.

Автором было показано, что многослойные неорганические покрытия, полученные в соответствии с разработанной методикой синтеза, отличаются высоким уровнем устойчивости к ударным механическим и температурным воздействиям, а специфическое наноструктурированное строение покрытий обеспечивает торможение процессов отслоения и развития трещин.

Наиболее значимым с точки зрения фундаментальной науки является то, что автором продемонстрирована возможность создания методом микроплазменного воздействия в растворе электролита наноструктурного многослойного покрытия с регулируемыми характеристиками.

В ходе выполнения работы были получены новые результаты, которые могут внести вклад в развитие химического материаловедения, а также могут быть использованы для широкого круга исследования в различных отраслях. Освоение технологии нанесения ударопрочных и термостойких покрытий позволит создать отечественную химико-технологическую базу для экономически эффективного производства.

По тексту диссертации и автореферата можно сделать следующие **замечания:**

К сожалению, не все пункты защищаемых положений могут быть подтверждены текстом самой диссертации. Например, в первом защищаемом положении указывается, что защитные покрытия могут быть созданы на сплавах алюминия, магния, титана и циркония, однако экспериментальных данных по данному вопросу не приводится. Хотя автором декларируется возможность определения оптимальных параметров текстуры поверхности раздела металл основы – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие при помощи математической модели, экспериментальной проверки снижения прочностных характеристик покрытия при отклонении от расчетных параметров не проводилось. Аналогичное замечание можно сделать и по выводу 2.

Во втором и третьем защищаемых положениях упоминаются составы растворов для электрохимической обработки и режимы их проведения. В этой связи следует отметить, что из текста диссертации неясно, чем именно руководствовался автор, предлагая тот или иной состав, и каковы будут последствия отклонения от этого (по-видимому, оптимального с точки зрения автора) состава, а также режима обработки. Аналогичные замечания можно сделать по выводам 3, 4 и 8.

Сделанные замечания носят частный характер и не затрагивают сути защищаемых положений, не ставят под сомнение результатов работы и выводы, не снижают ее актуальности и практической значимости.

Общая оценка работы:

Диссертационная работа Барановой Татьяны Александровны на тему «Закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов в микроплазменном режиме» является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, в котором содержится решение научной задачи создания термостойких ударопрочных покрытий, имеющей большое практическое и научное значение.

Результаты диссертационной работы своевременно опубликованы в 19 научных работах, из которых 7 – статьи (в том числе 6 – в журналах, индексируемых Web of Science), 1 патент Российской Федерации и 11 – тезисы докладов на научных конференциях; автореферат правильно отражает содержание диссертации.

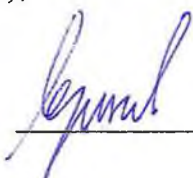
Представленные экспериментальные данные получены впервые, достоверность их обеспечивается продуманностью методического подхода, тщательным проведением эксперимента, калибровкой современной аппаратуры на тест-объектах, многократными измерениями характеристик, согласием с имеющимися литературными экспериментальными данными.

По научному содержанию результатов и выводов работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (пп. 1 и 5).

Учитывая вышеизложенное, считаю, что диссертационное исследование на тему «Закономерности синтеза функциональных наноструктурных композиционных металлоксидных слоистых материалов в микроплазменном режиме» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям,

а автор диссертации, Баранова Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент
профессор кафедры химии твердого тела
и химического материаловедения
доктор химических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
профессор



Ларичев Тимофей Альбертович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»; 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6; (3842) 58-38-85; rector@kemsu.ru; www.kemsu.ru

13 марта 2017 г.

Подпись Т.А. Ларичева удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета КемГУ



Е.А. Баннова