

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Вялого Игоря Евгеньевича «Гидрофобные покрытия на сплавах алюминия и магния, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Проблема защиты алюминиевых и магниевых сплавов от коррозии и повышение их механических свойств и характеристик по-прежнему стоит достаточно остро. Учитывая перспективность этих материалов в настоящее время для различных отраслей реального сектора экономики РФ, от авиакосмической промышленности до медицины, расширение возможностей внедрения новых материалов, в том числе и для работы в агрессивных средах, невозможно переоценить.

В диссертационной работе Вялого Игоря Евгеньевича получило развитие одно из перспективных направлений повышения коррозионной стойкости алюминиевых и магниевых сплавов – плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). Конкретно, выбраны два направления исследований: создание на поверхности ПЭО слоя композитных гидрофобных (ГФ) и супергидрофобных (СГФ) покрытий (последние – с наночастицами  $\text{SiO}_2$ ), а также модификация самого процесса ПЭО применением поляризационного сигнала с малой длительностью импульсов тока. Оба эти подхода известны и призваны обеспечить дальнейшее повышение долговременной защиты от коррозии и механических повреждений по сравнению с базовой технологией ПЭО. Однако, существующие решения не в полной мере удовлетворяли предъявляемым требованиям. Кроме того, оставались открытые вопросы о механизмах формирования покрытий, составу, влиянии коэффициента заполнения поляризующего сигнала и др. Таким образом, проблемы и задачи, решаемые в данной диссертационной работе, являются приоритетными в современном материаловедении, а актуальность выбранной темы исследования не вызывает сомнений.

Структурно работа состоит из введения, четырех глав и заключения, содержит 149 страницы текста, 59 рисунков, 16 таблиц и список цитированной литературы из 202 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, формулируется цель и задачи работы, изложены основные защищаемые положения, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации. Представлены сведения об апробации результатов работы и основных публикациях автора. Также представлены методология и методы исследования.

**В первой главе** приводится обзор научной литературы по теме диссертации, в котором освещены наиболее эффективные способы, направленные на модификацию поверхности магниевых и алюминиевых сплавов для улучшения антикоррозионных и механических свойств. Обзор показывает, что диссертант хорошо знаком с мировой и отечественной литературой и современным состоянием дел в данной области. Сделанный на основе анализа литературы вывод о недостатках существующих способов формирования гидрофобных и супергидрофобных покрытий, а также недостаточной информации о влиянии коэффициента заполнения поляризующего сигнала на формирование ПЭО-покрытий представляется обоснованным и убедительным.

**Вторая глава** является методической и посвящена описанию способов подготовки материалов и формированию покрытий на их поверхности. Также в главе приведен детальный обзор экспериментальных методов исследований состава, морфологии, электрохимических и механических свойств и т.п.

Результаты исследований и их обсуждения занимают следующие две главы.

**В третьей главе** автор рассматривает экспериментальные данные по исследованию процессов формирования и свойств композиционных гидрофобных защитных покрытий на сплаве алюминия АМгЗ и магния МА8.

На образцы алюминия с предварительно сформированными ПЭО-слоями наносились ГФ и СГФ покрытия, при этом часть образцов АМгЗ подвергалась дополнительной обработке кипячением в бидистиллированной воде для увеличения на поверхности числа хемосорбционно-активных центров. Показано, что для СГФ покрытий характерно агрегация наночастиц диоксида кремния в крупные образования, что формирует многомодальный рельеф поверхности. Анализ параметров смачивания позволил утверждать, что покрытие гидрофобным агентом с наночастицами  $\text{SiO}_2$  является супергидрофобным. На основе экспериментальных данных автор делает вывод о запечатывании микротрубок исходного ПЭО покрытия образующимся при кипячении гидроксидом алюминия. Электрохимическими методами исследования показано, что такие защитные гидрофобные покрытия обладают высокими противокоррозионными характеристиками, существенно снижающие плотность тока коррозии (на семь порядков) в хлоридсодержащей среде.

Для сплава магния, ГФ и СГФ покрытия наносились после кипячения в растворе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  для увеличения поверхностной плотности хемосорбционно-активных центров. Агрегация наночастиц  $\text{SiO}_2$  так же имеет место, что обуславливает формирование многомодальной шероховатости поверхности и изменение режима смачивания. На поверхности СГФ покрытия были обнаружены глобулы. К сожалению, из текста не ясно причины возникновения, не обсуждаются различия в составе глобул и основного покрытия (хотя элементный анализ проведен) и их возможное влияние на антикоррозионные свойства покрытий. Электрохимическими методами исследований в хлоридсодержащей среде показано улучшение защитных свойств таких покрытий.

Достаточно важным для защитных покрытий является вопрос их деградации со временем при непрерывном длительном контакте с агрессивным раствором. В данной работе этот вопрос рассмотрен. Стабильность гидрофобных свойств СГФ покрытий выше, чем у ГФ слоя, что экспериментально показано с помощью метода электрохимической

импедансной спектроскопии и метода сидячей капли. Автор связывает это непосредственно с многомодальной шероховатостью СГФ покрытия и малой долей смачивающей пленки на поверхности.

В четвертой главе диссертантом проведена НИР по совершенствованию базовых ПЭО покрытий путём внедрения короткоимпульсной поляризации в процесс оксидирования. Исследовалось влияние формы и коэффициента заполнения сигнала на электрохимические, механические и гидрофобные свойства получаемых поверхностных слоёв.

Варьируя коэффициент заполнения и время обработки при прочих равных условиях, автор управлял толщиной и пористостью получаемых плёнок. Показано, что увеличение коэффициента заполнения существенно снижает пористость ПЭО слоёв при видимом отсутствии микротрещин или разрывов покрытия. Объяснение этой тенденции с точки зрения процессов, происходящих в плазменных каналах, выглядит убедительно. Идентификация кристаллических фаз, присутствующих в покрытии, проведены при помощи рентгенофазового анализа, при этом образцы подвергались дополнительной термообработке в воздушной атмосфере. В сочетании с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ЭДС картированием автор делает вывод о распределении элементов в пленке, во внутренних полостях и вблизи подложки. Анализ электрохимических реакций, проведенный автором, не вызывает вопросов.

Исследование механических свойств ПЭО-покрытий, сформированные при разном времени оксидирования и коэффициенте заполнения показало корреляцию роста значений микротвердости поверхностных слоев с увеличением коэффициента заполнения поляризующего сигнала. Трибологические испытания подтвердили повышенную износостойкость и хорошее сцепление покрытия с подложкой. Автор объясняет увеличение прочностных характеристик присутствием карбидов молибдена в плёнках. Электрохимические свойства рассматриваемых покрытий обсуждаются в последнем разделе главы. Анализ экспериментальных данных позволил установить точную взаимосвязь между значением коэффициента заполнения поляризующего сигнала и антикоррозионных свойств ПЭО покрытий.

К достоинствам данной диссертационной работы можно отнести большое количество задействованных экспериментальных методов исследования, что позволило установить взаимосвязь между условиями формирования ПЭО слоёв, в том числе с ГФ и СГФ покрытиями, и их антикоррозионными и механическими свойствами. Разработаны и оптимизированы режимы создания защитных покрытий для практически-значимых алюминиевых и магниевых сплавов. Учитывая высокую потребность в этих материалах в различных отраслях науки и техники, от аэрокосмической промышленности до медицины, расширение спектра их применения несомненно является приоритетным в современном материаловедении. Всё вышесказанное определяет научную и практическую значимость данной диссертационной работы.

Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Содержание изложено понятным языком, тексты диссертации и автореферата хорошо проиллюстрированы. Достоверность полученных научных результатов обеспечивается комплексным применением современных взаимодополняющих методов анализа,

корректным применением статистических методов обработки результатов, воспроизводимостью результатов и применением аттестованного оборудования. Интерпретация результатов и обоснованность сделанных в работе выводов не вызывает сомнений. Заявленные цели и задачи исследования выполнены в полном объеме.

Новизна результатов и их научная и практическая значимость подтверждена публикациями диссертанта. По теме исследований опубликовано 11 работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 20 работ в трудах конференций и 2 патента РФ. Работа широко апробирована на различных конференциях. Автореферат полностью и точно отражает содержание диссертации.

Несмотря на общее положительное впечатление, к работе имеются несколько **вопросов и замечаний**.

1. Морфология поверхности образцов АМгЗ с ГФ и СГФ покрытиями (гл. 3) кардинально меняются, когда образцы подвергались обработке кипячением. В тексте указано, что их поверхности значительно различаются по сравнению с исходным ПЭО-слоем, однако данных СЭМ для базового ПЭО слоя после кипячения не приводятся, в отличие от образцов без кипячения. Это же замечание справедливо и для образцов из сплава МА8 – СЭМ изображения ПЭО покрытий до нанесения гидрофобных покрытий не приводятся.

2. После кипячения образцов АМгЗ с ПЭО покрытием в бидистиллированной воде помимо морфологии изменяется также химический состав, а именно формируется гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  (гиббсит) помимо основного для ПЭО слоёв  $Al_2O_3$  (рис. 3.6, стр. 79). В тексте отсутствует анализ возможных реакций, приводящих к такому результату.

3. Не приводятся данные по концентрации обнаруженных глобул в СГФ покрытии сплава МА8, а также отсутствуют предположения о причинах их формирования, влиянии на антикоррозионные свойства и возможных причин их отсутствия на аналогичных покрытиях на сплаве АМгЗ.

4. Недостаточно внимания уделено механическим свойствам образцов с ГФ и СГФ покрытиями (глава 3).

5. Недостаточно аргументирована смена электролита для оксидирования сплава АМгЗ в четвертой главе.

6. В главе 4, автор проводит сравнения ПЭО покрытий, полученных на сплаве АМгЗ с применением короткоимпульсной поляризации, в зависимости от коэффициента заполнения и времени обработки. Однако сравнений СЭМ изображений, элементного состава и т.п. с «обычным» низкочастотным оксидированием при прочих равных условиях не приводится.

Хочу отметить, что указанные выше недостатки не являются принципиальными и не снижают ценность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов.

## Заключение

Диссертация Вялого И. Е. «Гидрофобные покрытия на сплавах алюминия и магния, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г.), а её автор, Вялый Игорь Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Грузнев Дмитрий Вячеславович

доктор физико-математических наук

(специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния),

главный научный сотрудник лаборатории «Технологии полупроводников и диэлектриков»,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д. 5.

Тел. +7 (423) 231 04 39

Факс +7 (423) 231 04 52

E-mail: [gruznev@iacp.dvo.ru](mailto:gruznev@iacp.dvo.ru)

28 октября 2021 г.

Грузнев Д.В.

«БЕРЯЮ»  
ИАНУ ДВОРАН  
ДОЦЕНТ

С.Б.ЗМЕУ

28.10.2021