

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phych.e.ac.ru; <http://www.phych.e.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФХЭ РАН

Член-корреспондент РАН

А.К. Буряк

2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертационную работу Хабибуллиной Зухры Василевны «Механизмы и кинетика роста антикоррозионных покрытий в различных временных интервалах проведения ПЭО пластин из сплава Д16Т», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы диссертационного исследования. Сплав Д16Т характеризуется широким спектром применения благодаря своим уникальным свойствам: высокая удельная прочность, отличная свариваемость и хорошая обрабатываемость. Приведем некоторые из ключевых областей, где активно используется материал: авиационная и автомобильная промышленность, строительство и производство оборудования, судостроение. Однако вследствие низких его коррозионной стойкости, особенно в средах, содержащих хлор-ионы, и износостойкости детали и изделия из этого сплава подвергают предварительной модификации их поверхности. Наиболее эффективным методом получения на их поверхности антикоррозионных и износостойких покрытий является их плазменно-электролитическая обработка в щелочных электролитах, как правило, содержащих силикаты.

Сотрудниками кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты НИТУ МИСИС было установлено, что для получения таких покрытий необходимо проводить ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, а рост покрытий происходит по различным механизмам в четырех временных интервалах. Однако не было установлено отношение толщины внутренних слоев покрытий к внешним, и непонятным был механизм формирования внутреннего слоя покрытий. Кроме того, ими не был разработан технологический режим, позволяющий ликвидировать «краевой» эффект, который приводит к повышенным энергозатратам при получении покрытий толщиной не менее 80 мкм на всей поверхности образцов и изделий, а также значительно увеличить длительность работоспособности электролита.

Учитывая, что цель диссертационной работы Хабибуллиной З.В. заключается в усовершенствовании модельных представлений формирования двухслойных покрытий на сплаве Д16Т при проведении его ПЭО в гальваностатических режимах и разработке технологического режима получения антикоррозионных износостойких ПЭ покрытий, одинаковых по толщине на всей поверхности плоских образцов ($\geq 2,5 \text{ дм}^2$) и изделий с острыми кромками из сплава Д16Т в электролите, у которого высокая длительность работоспособности, считаю, что данная работа, несомненно, является актуальной.

Оценка содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 127 страниц, включая 47 рисунков, 9 таблиц, библиографию из 179 наименований.

Во введении обоснована актуальность, перспективность и степень разработанности темы диссертационной работы, а также приведены цель и задачи. *В первой главе* описано коррозионное поведение алюминиевых сплавов в различных электролитах. При этом диссертант уделил большое внимание механизмам протекания питтинговой и межкристаллитной коррозии сплава Д16Т в водных растворах, содержащих хлор-ионы. *Во второй главе* приведены различные модельные представления о протекании процесса ПЭО алюминиевых сплавов, а также уделено внимание получению ПЭО покрытий на крупногабаритных образцах и изделиях из алюминиевого сплава другими исследователями. *В третьей и четвертой главах* представлены методики исследований и описаны используемые в работе плоские образцы и изделия из сплава Д16Т, а также установки ПЭО, мощность которых 1,2 и 38 кВт. Подробно представлены методики исследования кинетики роста толщин покрытий и изменения толщины образцов с одной стороны после ПЭО сплава Д16Т в различных временных интервалах протекания процесса, состава, свойств ПЭ покрытий. Хабибуллина З.В. уделила особое внимание электрохимическим и коррозионным испытаниям образцов из сплава Д16Т без и с ПЭО

покрытиями, а также электролитам и электрическим режимам и описала природу и размеры вспомогательных электродов, применяемых в данной работе. В пятой главе приведены экспериментальные данные, подтверждающие, что в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, независимо от плотности переменного тока при проведении ПЭО сплава Д16Т действительно имеется четыре временных интервала, в которых изменение размера образцов и строение ПЭ покрытий существенно различаются. Следовательно, и механизмы роста покрытий значительно отличаются. При этом она уделила особое внимание, что только в третьем временном интервале протекания процессов ПЭО, когда интенсивно протекает рост толщины покрытий, размеры образцов не изменяются. Именно в этом интервале происходит значительный рост внутреннего (рабочего) слоя покрытия. В шестой главе представлены модельные представления формирования ПЭ покрытий в щелочно-силикатном электролите на сплаве Д16Т. В них показано, что в анодные «полупериоды» во II и III временных интервалах протекания процессов ПЭО первоначально горят плазменные микроаряды под внешним пористым слоем покрытия. Эти микроаряды, реализующиеся в анодный «полупериод», когда напряжение не достигает максимальных значений, приводят к формированию внутреннего рабочего слоя ПЭ покрытия. При достижении максимального анодного напряжения зажигаются и более крупные интенсивно горящие микроаряды, приводящие к росту как внешнего слоя, так и внутреннего. Автор данной диссертационной работы установил, что в III временном интервале, несмотря на высокие средние скорости роста толщины покрытий, скорость изменения размера образцов стремится к 0. Последнее, несомненно, обусловлено большим расходом алюминия не только на рост покрытия, но и на закрытие пор в нем. При этом именно в этом временном интервале протекания процесса ПЭО отношение скорости роста толщин внутреннего слоя ПЭО покрытия к внешнему ($V_{\text{внут}}/V_{\text{внеш}}$) достигает 2,5–4,3. В IV временном интервале происходит в основном рост внешних пористых слоев покрытий – отношение $V_{\text{внут}}/V_{\text{внеш}}=0,30–0,35$. В седьмой главе приведены эксперименты, которые позволили установить технологический режим получения одинаковых по толщине и свойствам ПЭО покрытий на пластинах из сплава Д16Т, в том числе с острыми кромками. В основе разработанных представлений лежит увеличение рассеивающей способности электролита, которая зависит от концентрации NaOH, и применение вспомогательных противоэлектродов из нержавеющей стали или никелевого сплава. Приведены экспериментальные доказательства того, что оптимальным является водный раствор, содержащий 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС. В восьмой главе показано, что в оптимальном по составу водном растворе, содержащем 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, кинетика роста толщины

покрытий и изменение геометрических размеров образцов практически идентичны, как и свойства ПЭ покрытий, если процессы ПЭО были проведены в аналогичном водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС. Кроме того, при увеличении концентрации NaOH от 3 до 5 г/л возрастает не только рассеивающая способность электролита, но и длительность его работоспособности. Выводы являются обоснованными, они полностью вытекают из экспериментальных и теоретических результатов диссертационной работы Хабибуллиной З.В.

Научная новизна исследований

В работе впервые показаны: а) интенсивное формирование внутреннего слоя ПЭ покрытий начинается во II временном интервале, когда загораются микроаряды под первоначально сформированным внешним слоем; б) причиной практического отсутствия изменения размеров образцов в III временном интервале, когда скорость роста внутреннего слоя покрытий значительно опережает рост толщины внешнего слоя, является значительный расход металлической основы на рост покрытия вследствие окисления алюминия, часть оксидов которого заполняют поры. Кроме того, было установлено, что при заданных плотностях переменного тока ($15\text{--}45 \text{ А/дм}^2$) анодное напряжение зависит от высоты парогазовой фазы, которая увеличивается в значительно меньшей степени, чем происходит рост толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава. При этом ее высота при одной и той же толщине ПЭ покрытий практически не зависит от плотности тока.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: корректностью постановки задачи исследования; представительным объемом экспериментальных данных; удовлетворительной воспроизводимостью и сходимостью полученных результатов; использованием при проведении исследований современного оборудования.

Практическая значимость и реализация результатов. Разработан технологический режим получения износостойких антикоррозионных покрытий на поверхности крупногабаритных пластин из сплава Д16Т. При этом показано, что оптимальной толщиной ПЭО покрытий является 80 мкм, при достижении которой отношение скоростей роста толщины внутреннего слоя к внешнему является максимальной.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации. В работе получен ряд новых результатов, которые представляют интерес для специалистов и организаций, областью деятельности которых является проектирование и производство деталей и конструкций в аэрокосмической,

машиностроительной промышленности, а также для научно-исследовательских институтов, в частности, Уфимского университета науки и технологий (г. Уфа), МГТУ «СТАНКИН» (г. Москва), РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (г. Москва), ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет» (г. Кострома), Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва) и др.

Результаты и выводы диссертации и, в частности, режим получения антикоррозионных износостойких покрытий на крупногабаритных пластинах из сплава Д16Т могут быть рекомендованы для их использования в таких организациях, как ОАО «Казанское авиационное производственное объединение» (г. Казань), ПАО «Казанский вертолётный завод» (г. Казань), ОАО «Московский вертолётный завод имени М.Л. Миля» (г. Томилино).

По работе имеются следующие замечания.

- 1) Непонятно, применим ли разработанный технологический режим для нанесения покрытий на внутреннюю поверхность изделий?
- 2) Следует отметить, что сторона не имеет толщину. Очевидно, автор говорит об изменении геометрии образцов.
- 3) Распространяются ли разработанные модельные представления на процессы ПЭО других деформируемых алюминиевых сплавов?
- 4) Микропробои, по мнению автора данной работы, происходят вследствие пробоев слабых мест парогазовой фазы. В большем количестве работ микропробои реализуются вследствие пробоев барьерного слоя. Почему автор не замечает существование этого барьерного слоя?
- 4) На странице 81 автор пишет о высокой электропроводности электролита - 0,05 См/см, когда в водный раствор введено 8 г/л, а стр. 100 «в водном растворе с увеличенной концентрацией щелочи до 5 г/л (37 См/см)». Несомненно, что и в том и другом случае автор опечатался – необходимо написать 0,5 См/см, 0,37 См/см соответственно.

В целом указанные замечания не снижают ценности рассматриваемой диссертации, имеющей научную новизну и практическую значимость, представляющей собой законченную научно-квалификационную работу.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

Диссертация Хабибуллиной Зухры Василевны на соискание ученой степени кандидата технических наук представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Все положения и выводы диссертации опубликованы в 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций, в том числе

Scopus, Web of Science (Q1); 5 тезисов докладов после выступления на международных и всероссийских конференциях; получено 1 ноу-хау.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа «Механизмы и кинетика роста антикоррозионных покрытий в различных временных интервалах проведения ПЭО пластин из сплава Д16Т», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС». Считаю, что соискатель Хабибулина З. В. заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа Хабибуллиной Зухры Василевны рассмотрена и обсуждена на заседании секции Ученого Совета ИФХЭ РАН «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления», протокол №3 от 27.08.2024 г.

Отзыв подготовил

Заведующий лабораторией окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН, доктор химических наук, профессор

«05» сентября 2024 г.

ПОДПИСЬ

Андреев Николай Николаевич

Директор института член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
«05» сентября 2023 г.

ПОДПИСЬ

Буряк Алексей Константинович

Подписи Буряка Алексея Константиновича и Андреева Николая Николаевича заверяю.

*Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,
К.х.н. Варшавская И.Г.*

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Телефон: +7 (495) 955 44 87, e-mail: dir@phycche.ac.ru

