



УТВЕРЖДАЮ

Ректор Национального исследовательского
Томского государственного университета,
академик РАО, доктор психологических наук,
профессор



 Галажинский Эдуард Владимирович
« 30 » 09 2022 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертацию

Маркова Михаила Александровича

**«Функциональные керамические покрытия, полученные с применением метода
микродугового оксидирования» на соискание ученой степени доктора технических
наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

Актуальность диссертационного исследования

Целью диссертационной работы Маркова М.А. является разработка новых технологий функционально-градиентных керамических покрытий заданного фазового состава на изделиях из металлов и сплавов с применением метода микродугового оксидирования.

Весьма перспективным способом модификации поверхности является нанесение керамических покрытий. Наиболее распространенным способом является формирование на поверхности металлов плазменным или микроплазменным напылением тонкослойных защитных керамических покрытий на основе нитридов и боридов титана, циркония, карбидов вольфрама, хрома, корунда и алюмомагниевого шпинели. При применении данных методов модификации поверхности выделяется такой недостаток, как существенная разница коэффициентов линейного термического расширения и прочностных свойств на границе «керамика-металл». В покрытиях образуются микротрещины и дефекты вследствие действия внутренних напряжений в слоях покрытия, а также из-за термомеханических напряжений при эксплуатации материала в условиях износа, в высокотемпературных коррозионных средах.

В диссертационном исследовании Марковым М.А. представлены новые перспективные разработки, позволяющие получать функционально-градиентные покрытия на металлах и сплавах за счет применения инновационных подходов, включающих

комбинирование «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) подслоя алюминия с последующим микродуговым оксидированием (МДО) как в типовых, так и в нетиповых электролитах. Применение напыленных алюминиевых порошков в качестве подслоя перед применением МДО открывает перспективы для синтеза керамических покрытий широкого спектра химического и фазового состава. За счет введения в алюминиевый подслои модифицирующих керамических и металлических нано- и микроразмерных частиц возможно изменять химический и фазовый состав покрытия и оптимизировать функциональные свойства поверхности в широком диапазоне значений.

Безусловно, оценка тенденций развития функционально-градиентных керамических покрытий на основе оксида алюминия позволяет прогнозировать их широкое применение в машиностроении (сопрягаемые контактные узлы) и атомной промышленности (защита металлов от износа и коррозии в жидкометаллических и иных агрессивных средах), что особенно актуально в условиях импортозамещения.

Следует отметить оригинальность научной идеи Маркова М.А., связанной с объединением комплекса нетривиальных методов модифицирования поверхности для осуществления синтеза функциональных керамических покрытий, в том числе на изделиях сложной геометрии.

Представленные Марковым М.А. разработки по мониторингу износа керамических покрытий непосредственно в процессе эксплуатации сопрягаемых узлов трения могут быть весьма полезны конструкторам и разработчикам материалов.

Научная новизна исследования и полученных результатов состоит в том, что теоретически и экспериментально обосновано новое решение позволяющее получать функционально-градиентные покрытия на металлах и сплавах за счет применения инновационных подходов, включающих комбинирование «холодного» газодинамического напыления (ХГДН), подслоя алюминия с последующим микродуговым оксидированием (МДО) как титановых, так и в нетиповых электролитах.

Основные новые научные результаты и выводы, полученные автором, состоят в следующем:

1. На основе исследования процесса микродугового оксидирования в нетиповых боратных электролитах разработаны научно обоснованные параметры технологии керамических покрытий с заданными функциональными свойствами и определены способы управления процессом для синтеза покрытий заданного фазового состава.

2. Методами термодинамического моделирования определены химические взаимодействия компонентов боратных электролитов в контакте с оксидируемым алюминиевым сплавом. На основе применения метода «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков с использованием системы разделения дозаторов предложена принципиально новая технология функционально-градиентных покрытий на

основе алюминия, армированных оксидом алюминия, обладающих сочетанием высокой адгезионной прочности и твердости с низкой пористостью. Предложено использовать покрытия такого рода, как упрочняющие прекурсоры для микродугового оксидирования.

3. Впервые предложена и научно обоснована перспективная технология износостойких и коррозионностойких керамических наноструктурированных покрытий на металлах с комплексным использованием методов микродугового оксидирования и сверхзвукового гетерофазного переноса.

4. Комплексом методов «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков, микродугового оксидирования и термической обработки разработаны функционально-градиентные покрытия на поверхности металлов и сплавов, обладающие высокой стойкостью к коррозионному разрушению в условиях повышенных температур, за счет формирования упрочняющих интерметаллидных прекурсорных слоев.

5. Изучено влияние параметров технологии (токовых характеристик, составов силикатно-щелочных электролитов) на формирование пористых керамических покрытий в процессе микродугового оксидирования алюминия и его сплавов. Доказана возможность введения в пористые керамические покрытия функциональных материалов на примере антифрикционного металла и композиций каталитически активных компонентов.

6. Впервые изучено сопротивление к окислению карбида кремния при микродуговом оксидировании в электролите на основе борной кислоты, что позволило разработать научно обоснованные параметры технологии износостойких керамических покрытий на металлах и сплавах, модифицированных частицами карбида кремния.

7. С применением акустической эмиссии, методики анализа параметров шероховатости, а также с введением нового параметра коэффициента пропорциональности разработаны экспресс-методы оценки относительной износостойкости тонкослойных высокотвердых керамических покрытий методами.

Сформулированные в диссертационной работе рекомендации являются крайне важными и актуальными, поскольку имеют перспективы применения при решении широкого круга прикладных задач, связанных с разработкой технологии формирования износостойких и коррозионностойких керамических покрытий регулируемого фазового состава.

Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов заключается в следующем:

1. Предложена методика оценки износостойкости керамических материалов по изменению параметра шероховатости R_t , позволяющая оперативно оценивать износостойкость сверхтвердых керамических материалов и покрытий. Разработанная методика защищена патентом Российской Федерации № 2658129.

2. Ресурс подшипникового узла электродвигателя, восстановленного по технологии с применением методов ХГДН и МДО в реальных условиях эксплуатации, может быть увеличен в среднем в 3–4 раза. Разработанная технология износостойкого функционально-градиентного покрытия для защиты стальных материалов от коррозии и износа рекомендуется к внедрению на ремонтно-технических и других предприятиях технического сервиса, занимающихся восстановлением и упрочнением изношенных деталей, подтверждена патентом Российской Федерации № 2695718.

3. Разработана технология керамоматричного функционально-градиентного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах, в том числе в потоке жидкого расплавленного свинца. Разработанная технология защищена патентами Российской Федерации РФ № 2678045 и № 2763698.

4. На основе технологии пористых МДО-покрытий с введением каталитически активных компонентов разработан носитель катализатора на металлической основе и способ его приготовления. Разработанная технология защищена патентом Российской Федерации № 2680144.

5. Созданы керамические покрытия с повышенным уровнем антикоррозионных и износостойких свойств на основе технологии микродугового оксидирования алюминия и его сплавов в боратных электролитах. Разработанная технология защищена патентом Российской Федерации № 2714015.

6. Разработана технология антифрикционных металлокерамических покрытий за счет модификации пористой поверхности МДО-покрытия твердой смазкой на примере никеля. Состав электролита и способ получения беспористого защитного покрытия на основе никеля защищены патентами РФ № 2713763 и № 2764533.

7. Предложена методика оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий с применением метода акустической эмиссии. Разработанная методика защищена патентом Российской Федерации № 2751459.

Отдельно стоит отметить, что разработанные Марковым М.А. в диссертационном исследовании функционально-градиентные керамические покрытия, нашли применение при решении производственных задач на ООО "Научно-производственное предприятие "Металлокерамические композиционные материалы" (Приложение Б), а также на ООО «Невский инструментальный завод» (Приложение В).

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития такой отрасли наук, как технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, заключается в следующем:

- получение новых данных о взаимосвязи «состав-структура-свойство» и «технология-состав-структура-свойство», подтверждённые практическими результатами в области комплексного использования процессов ХГДН порошковых материалов и МДО

алюминиевой поверхности, модифицированной керамическими компонентами.

- разработка керамических функционально-градиентных керамических покрытий для конкретных изделий машиностроения;
- разработка новых перспективных методик экспресс-оценки износостойкости керамических покрытий.

Согласно паспорту специальности ВАК представленная диссертация соответствует направлению 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, по пунктам:

- силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ), по химическому составу – оксиды, их соединения, силикаты, неметаллические углеродсодержащие материалы, нитриды, карбиды, бориды, силициды, фосфиды, арсениды, в том числе оксикарбиды, оксинитриды, сиалоны, карбонитриды;

- СиТНМ по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – вяжущие, керамика, огнеупоры, стеклянные и стеклокристаллические материалы, порошки, композиционные материалы на основе СиТНМ (керметы, армированные стекла, армированные бетоны, композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы);

- физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий.

Результаты диссертационной работы развивают научные представления о возможности получения функционально-градиентных покрытий на металлах и сплавах за счет применения инновационных подходов.

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные представляют интерес для инженерной практики. Результаты диссертационной работы могут быть широко использованы в машиностроении (сопрягаемые контактные узлы) и атомной промышленности (защита металлов от износа и коррозии в жидкометаллических и иных агрессивных средах).

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений, сформулированных в работе Маркова М.А. подтверждается применением высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного высокотехнологического оборудования, высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в

научно-технических журналах, рекомендованных ВАК.

Публикации и патенты отражают основные положения работы и позволяют подтвердить **личный вклад** автора, который был определяющим при формулировании цели и задач диссертационной работы, выборе и реализации методов диагностики, осуществлении синтеза и исследований керамических функциональных покрытий.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом, замечания по оформлению. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 299 страницах и содержит 132 рисунка, 46 таблиц и библиографию из 300 наименований.

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации проведен анализ научной литературы в области микродугового оксидирования. Описываются наиболее распространенные методы нанесения функциональных покрытий для изделий машиностроения. Описываются основные преимущества метода «холодного» газодинамического напыления армированных и плакированных керамикой алюминиевых порошков для формирования функциональных покрытий. Экспериментально определены значения коэффициента трения в зависимости от содержания армирующей компоненты, оценены перспективы использования синтезированных покрытий в парах трения. Представлены существующие методики оценки износостойкости покрытий и материалов.

Во **второй главе** приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа функциональных характеристик, изготовленных образцов с покрытиями.

В **третьей главе** приведены результаты по разработке керамических функционально-градиентных покрытий для защиты металлических изделий машиностроения.

В **четвертой главе** приведены разработанные методики экспресс-оценки износостойкости тонкослойных керамических покрытий. Разработан новый метод определения износостойкости сверхтвердых материалов и покрытий, согласно патенту РФ № 2658129.

Оценивая содержание диссертации в целом, можно заключить, что она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную в рамках актуального научного направления, содержащую новые научные результаты и имеющую практическое значение. Замечаний по оформлению нет.

Соответствие работы основным положениям диссертации.

По результатам исследования опубликована 61 научная работа, в том числе 42 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, из них 37 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, WoS, Springer, Chemical Abstracts), 9 патентов РФ на изобретения. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание, основные идеи и выводы диссертации. Работа выполнена автором на высоком научном и методическом уровне. Полученные автором работы результаты надежно обоснованы. В диссертации подробно представлены теоретическое описание и используемые экспериментальные методики. Результаты работы наряду с очевидной научной новизной имеют практическую направленность.

Учитывая достаточно высокий научный уровень проведенных исследований, их объем, а также спектр затронутых проблем, можно говорить о создании автором научно-технологического направления по способам получения функционально-градиентных керамических покрытий с комплексным использованием таких технологий, как «холодное» газодинамическое напыление, микродуговое оксидирование, магнетронное напыление. Считаем, что результаты диссертации могут быть использованы следующими организациями: ООО «Невский инструментальный завод», ООО "Научно-производственное предприятие "Металлокерамические композиционные материалы", ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской академии наук», ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)",

Несмотря на высокий уровень работы к ней имеется несколько **замечаний**:

1. В работе заявлено, что разработанные керамические покрытия с промежуточным интерметаллидным слоем могут быть перспективны для эксплуатации в высокотемпературных средах. Было бы весьма информативно в таком случае провести испытание данных покрытий в среде жидкого металла.
2. В полной мере не приводится описание метода ионного сечения, в то же время он является значимым для анализа структуры представленных в работе покрытий. Некоторые представленные рентгенограммы требуют обработки для повышения информативности и улучшения читаемости.
3. В работе приводится несколько видов трибологических испытаний для разных типов разработанных покрытий, что затрудняет сравнительный анализ их износостойкости.
4. В автореферате присутствует ряд технических ошибок, в частности в таблице 11 приводятся характеристики покрытий по смежному режиму. В таблице 2 представленные значения твердости измеряются в МПа. По тексту присутствуют незначительные опечатки. Следует отметить, что в тексте самой диссертации указанные технические ошибки

отсутствуют, что подтверждает достоверность данных диссертанта.

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают существа выносимых на защиту положений, и не меняют общую **высокую оценку** диссертационной работы.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 действующего Положения о присуждении ученых степеней, и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной проблемы направленной на разработку новых технологий функционально-градиентных керамических покрытий заданного фазового состава на изделиях из металлов и сплавов с применением метода микродугового оксидирования, имеющей существенное значение для развития такой отрасли наук, как технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Автор диссертации Марков Михаил Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Отзыв на диссертацию Маркова М.А. обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры прочности и проектирования с участием научно-исследовательской лаборатории высокоэнергетических и специальных материалов физико-технического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», протокол № 3 от 28 сентября 2022 г.

Проректор по научной и инновационной деятельности, заведующий научно-исследовательской лабораторией высокоэнергетических и специальных материалов физико-технического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доктор физико-математических наук (01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы), профессор

«28» 09 2022 г.



Ворожцов Александр Борисович

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»; 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36; (3822)52-98-52; rector@tsu.ru; <http://www.tsu.ru>

С отзывом ведущей организации ознакомлен

Дир. - М.А. Марков

10.10.2022г.