

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Малышева Игоря Викторовича на тему « Zr- и Ce – содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»**

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время значительный интерес вызывают технологии, позволяющие получать на поверхности металла композиционные оксидные покрытия с широким комплексом свойств, в том числе износо- и коррозионностойких, теплостойких, электроизоляционных, каталитически активных и декоративных. К числу таких технологий относится и метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который является одним из перспективных и интенсивно развивающихся современных методов электрохимической модификации поверхности вентильных металлов и их сплавов. Особенность метода ПЭО заключается в том, что образование оксидного слоя протекает не только по электрохимическому, но и плазменному механизму. Так как формирование покрытий протекает посредством микрозарядов, возникающих при потенциалах выше напряжения пробоя на растущем оксидном слое. Для покрытий, получаемых методом ПЭО, характерны высокие производительность, экологическая чистота процесса, микротвердость и адгезия к субстрату.

В последние годы вызывают большой интерес оксидные системы на титане с соединениями циркония и церия. Это объясняется тем, что они находят широкое практическое приложение как фотокатализаторы, инертные биосовместимые имплантаты, защитные и каталитически активные покрытия. Кроме того, сложные оксидные системы на титановой основе, содержащие в своем составе, наряду с оксидами циркония и церия, оксиды марганца, кобальта, никеля весьма перспективны как металлооксидные электроды для технического электролиза. Широкое использование ряда электрохимических процессов сдерживается именно из-за отсутствия доступного малоизнашиваемого анодного материала. Использование технологии плазменно-электролитического оксидирования для получения титановых покрытий с электролитически активным слоем из смешанных оксидов является научно и практически значимым. В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы, выбранная соискателем, обладает несомненной актуальностью.

**Основная цель данной работы** состояла в исследовании влияния условий плазменно-электролитического оксидирования и температурных воздействий на состав, строение, морфологию поверхности и толщину оксидных покрытий, формируемых на титане в электролитах, содержащих, как  $Zr(SO_4)_2$ , так и одновременно  $Zr(SO_4)_2$  с  $Ce_2(SO_4)_3$ . Оценка возможности применения полученных покрытий в составе катализаторов или биосовместимых композиций.

### **Научная новизна работы**

Основной идеей диссертационной работы И.В.Малышева является комплексное исследование закономерностей формирования на поверхности титана композиционных покрытий на основе оксидов циркония ( $ZrO_2$ ), церия ( $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ ) и титана ( $TiO_2$ ) в электролитах, содержащих только сульфаты циркония или одновременно сульфаты циркония и церия, методом ПЭО. Получение композиционных оксидных ПЭО-покрытий на титане из водных растворов сульфатов циркония и/или церия остается до сих пор мало изученным, несмотря на то, что они обладают несомненными преимуществами по сравнению с электролитами со фторцирконатными комплексами и электролитами-суспензиями. Поэтому новизна проведенных исследований несомненна и состоит в следующем:

- установлены закономерности влияния режимов плазменно-электролитического оксидирования и компонентного состава электролитов на скорость формирования, элементный и фазовый состав, толщину, структуру и морфологию композиционных оксидных покрытий, формируемых на поверхности титана;

- показано, что толщина формируемых оксидных покрытий зависит от количества пропущенного электричества, и предложено уравнение, описывающее эту зависимость;

- выявлено неравномерное распределение циркония и титана по глубине покрытий: концентрация циркония в приповерхностном слое гораздо выше, чем в глубине покрытия;

- доказано, что содержание церия в оксидных покрытиях не зависит от соотношения концентраций солей циркония и церия в формирующем электролите;

- установлено, что в поверхностном слое покрытий церий находится в двух степенях окисления  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  при соотношении 1:2.5;

- установлено наличие вискерообразования на поверхности оксидных покрытий как возможных центров роста кристаллов  $TiO_2$ .

## **Практическая значимость**

Практическая ценность работы состоит:

- в установлении закономерностей формирования методом плазменно-электролитического оксидирования композиционных сложных оксидных покрытий на поверхности титана;
- в получении данных, позволяющих формировать на поверхности титана оксидные покрытия заданной толщины и с определенным соотношением оксидов циркония, церия и титана, что обуславливает их высокие эксплуатационные свойства;
- в установлении закономерностей, позволяющих разрабатывать способы введения в композиционные оксидные покрытия лантаноиды;
- в установлении перспективности использования разработанного композиционного оксидного материала в качестве систем противокоррозионной защиты, инертных биосовместимых имплантатов и каталитически активного материала, применяемого во многих процессах экологического катализа: дожигание выхлопных газов автотранспорта, каталитическое сжигание топлива.

## **Степень обоснованности и достоверности результатов**

Полученные автором результаты строго обоснованы и хорошо согласуются с результатами других исследователей, работающих в данной области, так как базируются на применении высокоточных современных химических и физико-химических методов с использованием высокотехнологического оборудования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности.

Научные положения, выводы и рекомендации содержательны и отражают существо полученных результатов при решении научной проблемы. Диссертационная работа Малышева И.В. является результатом его собственных исследований, что характеризует достаточную научную квалификацию автора.

Основные научные результаты, включенные в диссертационную работу, опубликованы в 8 статьях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертационной работы. Всего по диссертационной работе опубликовано 16 работ. Результаты работы широко апробированы на профильных конференциях различного уровня. Автореферат диссертации по содержанию актуальности, степени разработанности темы исследования, цели, научной новизны, теоретической и практической значимости соответствует диссертации.

### **Замечания по диссертационной работе**

Принципиальных замечаний по диссертационной работе у оппонента не имеется, но в ней присутствуют отдельные недостатки:

1. Получение ПЭО-покрытий с кислородсодержащими соединениями циркония явно многофакторная задача. В связи с этим, проводили ли Вы на каком-то этапе исследований комплексное планирование эксперимента? Так как непонятно из каких соображений была выбрана концентрация раствора сульфата циркония  $34.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  для исследований, проводимых в разделе 3.1?

2. Какая необходимость была приводить табл. 3.1 и 3.2, если эти данные в усредненном виде представлены в табл. 3.4.

3. Первичная и вторичная оксидные пленки, в чем заключаются основные отличия в механизме их образования? И как в процессе ПЭО можно установить чисто визуально временные интервалы образования этих пленок?

4. Исходя из данных табл.3.4, какую плотность тока следует принять за оптимальную величину при формировании цирконийсодержащих ПЭО-покрытий.

5. Высокотемпературное воздействие при обжиге на воздухе влияет не только на степень окристаллизованности фаз, но и происходит еще и их дополнительное образование за счет процессов окисления. Вследствие этого установление влияния высокотемпературного воздействия на состав и устойчивость покрытий в таких условиях является не совсем корректным. Эти исследования следовало проводить в инертной среде.

6. Нанесение оксидов на титановую основу связано с трудностями, обусловленными возникновением и ростом переходного сопротивления в граничном слое между титаном и оксидным покрытием. Вызвано ли отслаивание покрытий после высокотемпературных воздействий этим процессом?

7. В тексте диссертационной работы имеются опечатки (например, с. 13, 27, 30, 37, 59, 83, 99).

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не умаляют достоинств исследований, проведенных в диссертационной работе, как в научном, так и в практическом аспекте.

### **Заключение по диссертационной работе**

Диссертационная работа И.В. Малышева «Zr- и Ce-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности» является завершенной научно-

квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития теории и практики плазменно-электролитического оксидирования.

Диссертация Малышева Игоря Викторовича соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Малышев И.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

к.х.н., доцент, доцент кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова  
(научная специальность 02.00.04 – «Физическая химия»)

 Беспалова Жанна Ивановна

346428, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132 ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова»,  
рабочий телефон (8635)25-53-28  
e-mail: [zhanna-bespalva@rambler.ru](mailto:zhanna-bespalva@rambler.ru)

Подпись к.х.н., доцента Беспаловой Ж.И. заверяю

Ученый секретарь ученого совета  
ЮРГПУ (НПИ)

  
Н.Н. Холодкова