

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 005.020.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по
диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 октября 2017 г., № 8

о присуждении МАЛЫШЕВУ Игорю Викторовичу, гражданину России, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Малышева И.В. *«Zr- и Ce-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности»* в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 04 июля 2017 г., протокол № 4 диссертационным советом Д 005.020.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФАНО России), 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 105/нк от 11.04. 2012 г.

Соискатель МАЛЫШЕВ Игорь Викторович, гражданин России, 1986 года рождения, в 2009 г. окончил магистратуру Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный технический университет» по специальности «Материаловедение и технология новых материалов».

В 2012 г. закончил обучение в очной аспирантуре Института химии ДВО РАН по специальности 02.00.04 – физическая химия. Работает инженером в лаборатории плазменно-электролитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории плазменно-электролитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научный руководитель – доктор химических наук РУДНЕВ Владимир Сергеевич, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. БОРИСОВ Анатолий Михайлович, гражданин России, доктор физико-математических наук (01.04.08 – физика плазмы, 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики), профессор, ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), проф. кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов.

2. БЕСПАЛОВА Жанна Ивановна, гражданка России, кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент, ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, доцент кафедры химические технологии, дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном РАКОЧЕМ Александром Григорьевичем, профессором, доктором химических наук, профессором кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов и утвержденном ФИЛОНОВЫМ Михаилом Рудольфовичем, профессором, доктором технических наук, проректором, указала, что диссертация является завершенной и цельной научно-исследовательской работой, в которой решены важные задачи в области развития представлений о способах формирования на металлах и сплавах покрытий с оксидами циркония. Диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Малышев Игорь Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, по теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патент.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Руднев В.С., Малышев И.В., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Состав, строение поверхности и температурное поведение композиций ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. № 4. С. 391–397.

2. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V., Yarovaya T.P., Malyshev I.V., Ustinov A. Yu., Nedozorov P.M., Kaidalova T.A. Titanium-supported Ce-, Zr-containing oxide coatings modified by platinum or nickel and copper oxides and their catalytic activity in CO oxidation // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206. № 2–3. P. 417–424.

3. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Ма-

лышев И.В., Егоркин В.С., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Получение плазменно-электролитическим оксидированием титана композиций $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ и исследование их характеристик // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 517–524.

На диссертацию и автореферат поступило 11 отзывов. Отзывы поступили от: д.х.н., с.н.с Тихова С.Ф. (ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова. СО РАН); к.х.н., н.с. Чигрина П.Г. (ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН); д.т.н., доцента Парфенова Е.В. (ФГБОУ ВО Уфимский гос. авиационный техн. ун-т); к.т.н., доцента Штефан В.В. (Харьковский политехнический институт); к.х.н., н.с. Кузьмина С.М. (ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН); д.т.н., с.н.с. Седельниковой М.Б. (ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН); д.т.н., доцента Малышева В.Н. (ФГБОУ ВО Российский гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина); д.х.н., профессора Мамаева А.И. (ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский гос. ун-т); д.ф.-м.н. Янушкевича К.И. (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению); к.х.н., доцента Карпушенкова С.А. (Белорусский гос. ун-т); к.т.н., инженера Кокатева А.Н. (ФГБОУ ВО Петрозаводский гос. ун-т).

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, новизна, обоснованность и достоверность защищаемых положений, высокий уровень научных результатов. Так, в отзыве д.т.н. Седельниковой М.Б. отмечается, что «Диссертационная работа, ... посвященная ... обоснованию эффективных и технологичных способов формирования покрытий, содержащих оксиды циркония, титана и церия на поверхности титана, является актуальной и представляет научный и практический интерес». В отзыве д.т.н. Парфенова Е.В. отмечено, что «Работа апробирована на представительных всероссийских и международных конференциях, обладает существенной научной новизной, подтвержденной публикациями в ведущих российских и зарубежных журналах, и практической значимостью, подтверждаемой патентом...». В отзыве д.х.н. Тихова С.Ф. указано «...высокое качество многоуровневого текстурно-морфологического анализа покрытий». В отзыве к.х.н. Кузьмина С.М. – «... автором установлены закономерности и сделаны выводы, имеющие фундаментальное и прикладное значение».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и вопросы: в отзыве д.х.н. Тихова С.Ф.: «...На Рис. 2 (II) значительное количество пиков на дифрактограммах не обозначено»; «На Рис. 4 в,г,д ... трудно оценить распределение элементов по толщине ... Правильнее было бы представить эти данные ... в графическом виде»; «... данные рис. 11,12 ... лучше представить ... в Аррениусовском виде ...»; в отзыве к.х.н. Чигрина П.Г.: «...концентрация кислорода ... находится в преде-

лах 69-72 ат.%, однако при рассмотрении рис. 1а, значению 60 Кл/см^2 соответствует содержание кислорода, не превышающее значение 50 ат.%; «Значение n , близкое к $1/3$ в уравнении (1), может свидетельствовать ..., что лимитирующим процессом в формировании покрытия является трехмерный рост зародышей новой фазы»; «...в работе ...не представлены данные о приживаемости изделий с нанесенными ... покрытиями, поэтому название подраздела «Биосовместимые свойства» вряд ли уместно»; «То же можно сказать о подразделе «Применение в дизайне катализаторов». Каталитический дизайн – процесс создания катализаторов Представленные данные же свидетельствуют о высокой каталитической активности исследуемых композиций»; в отзыве д.т.н. Парфенова Е.В. «...в автореферате не приведена полная информация о ... режиме формирования покрытий, не указано напряжение, не приведены осциллограммы напряжения и тока ...»; в отзыве к.т.н. Штефан В.В.: «...как установили ... толщину покрытия ..., если высота участка вторичного слоя ... (стр. 9) составляет 50-100% от высоты первичного?»; «Как по данным элементного анализа (стр. 12) установили состав внешнего слоя из $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2$?»; «...как (стр. 15) установили состав вискероов?»; в отзыве к.х.н. Кузьмина С.М.: «... исследуемые в работе металлы могут образовывать двойные оксидные системы, например $\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ присутствуют ли фазы такого типа в получаемых ... покрытиях?»; «... происходят ли при отжиге изменения фазового состава покрытия?»; в отзыве д.т.н. Седельниковой М.Б.: «В автореферате дана ... ограниченная информация по процессу ПЭО»; «... в результате каких исследований сделан вывод о присутствии в покрытиях ионов церия в двух степенях окисления и о количественном распределении между ними?»; в отзыве д.т.н. Малышева В.Н.: «В п.2 ... выводов указывается, что ... можно получать покрытия различной толщины (вплоть до 200 мкм). В работе же все исследования выполнены для покрытий ...толщиной от 2 до 20 мкм»; «... указывается, что обогащение соединениями циркония и церия происходит ... в зоне поверхностного слоя толщиной 6–9% от ... толщины покрытия. ... в автореферате этот ... факт и по какому механизму происходит такое обогащение ... не объясняется?»; в отзыве д.х.н. Мамаева А.И.: «... исследован недостаточно широкий набор составов раствора электролита ...»; «...что автор понимает под ... определением ... «элементный и фазовый состав на микро- и наноровнях?»; «...как элементный состав может меняться в условиях термического воздействия?»; «На стр. 10 упоминается трещина в слое покрытия, ... описания ... закономерностей её формирования не приводится»; «Рис. 4 оформлен небрежно...»; в отзыве к.т.н. Кокатева А.Н.: «Из ... автореферата не ясно, как влияет длительность обработки ... на состав, строение, толщину и морфологию поверхности формируемых покрытий?»; «Чем продиктован выбор ... 850°C и ... 24 ч для термической обработ-

ки?»); «В автореферате недостаточно ... описаны ... результаты подтверждения биосовместимых свойств разработанных покрытий...». В отзыве к.х.н. Карпушенкова С.А.: «...в табл. 1 можно было бы добавить еще 1–2 образца для наглядности...». В отзыве д.ф-м.н. Янушкевича К.И. замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что предложенные специалисты обладают высокой квалификацией в области получения, исследования и применения покрытий, формируемых на вентильных металлах и сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- установлены закономерности влияния плотности тока и длительности гальваностатической обработки в электролите сульфата циркония(IV) на состав, строение, толщину и морфологию поверхности формируемых на титане покрытий;

- показано неоднородное распределение циркония и титана по сечению покрытий и накопление циркония в поверхностном слое покрытий;

- установлено влияние замены в электролите части сульфата циркония(IV) сульфатом церия(III) на закономерность формирования, состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики покрытий.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что получены новые сведения о возможности применения метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования на титане поверхностных слоев с оксидами циркония и церия, их составе, строении и термических свойствах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики состоит в том, что:

- установленные взаимосвязи между плотностью тока и длительностью гальваностатической обработки позволяют формировать на титане покрытия определенной толщины с заданным отношением оксидов циркония и титана;

- показана перспективность применения полученных покрытий с оксидами циркония, церия и титана на титане в качестве защитных или носителей каталитически активной массы в катализаторах.

Достоверность результатов обеспечена применением современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, аттестованных измерительных приборов, воспроизводимостью результатов, а также согласованием полученных результатов и выводов с результатами предшествующих исследований в области плазменно-электролитических процессов.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных источников, в полу-

