

ОТЗЫВ

официального оппонента на
диссертационную работу Машталяра Дмитрия Валерьевича на тему:
«Композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах,
полученные с использованием электрохимической обработки и
наноразмерных неорганических и фторорганических материалов: состав и
свойства», представленную на соискание учёной степени доктора
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы. Диссертационная работа Машталяра Д.В. посвящена разработке и изучению технологических процессов модифицирования поверхности магниевых и титановых сплавов формированием плазменно-электролитных композиционных покрытий, обладающих необходимым комплексом свойств. Исследование акцентировано на перспективных в настоящее время вариантах плазменно-электролитной обработки (ПЭО): электрофоретическом внедрении упрочняющих наночастиц в состав формируемых поверхностных слоёв и наполнении пор покрытий фторорганическими полимерами.

Необходимо отметить, что тема поверхностного упрочнения материалов является весьма актуальной. В последние десятилетия во всём мире отмечается рост интенсивности исследований в данной области. Значимость подобных разработок для РФ ежегодно отражается в различных директивных документах, государственных научно-технологических программах, межотраслевых, ведомственных и академических планах стратегического развития.

Всё сказанное свидетельствует о несомненной актуальности темы, выбранной соискателем.

Цель работы автор сформулировал как разработку физико-химических основ модифицирования поверхности магниевых и титановых сплавов с научным обоснованием эффективности способов формирования композиционных покрытий, обладающих комплексом практически важных характеристик, с использованием метода плазменного электролитического оксидирования и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов, во взаимосвязи с условиями получения и свойствами поверхностных слоёв.

Научная новизна. Заявляемая соискателем научная новизна работы заключается в:

- разработке физико-химических основ формирования композиционных покрытий, улучшающих механические и коррозионные характеристики сплава магния МА8, методом ПЭО в электролитах-суспензиях, содержащих

наночастицы оксида циркония, оксида кремния, их смеси и нитрида титана, путём установления влияния химического состава и концентрации вводимых наночастиц на режим поляризации, морфологические особенности, электрохимические и механические свойства полученных слоёв;

- установлении механизма формирования покрытий на магниевых и титановых сплавах, основываясь на изучении зависимости между условиями нанесения фторполимерной компоненты, морфологией, составом и электрохимическими, гидрофобными, механическими свойствами коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий, получаемых с использованием метода ПЭО в суспензиях ультрадисперсного политетрафторэтилена;

- выявлении взаимосвязи между условиями получения и физико-химическими свойствами композиционных полимерсодержащих покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8 с использованием плазменно-электролитического оксидирования и последующей обработки теломерными дисперсиями в различных растворителях, фторпарафинами различного фракционного состава;

- изучении биоактивности и биорезорбции композиционных кальций-фосфатных покрытий на магниевых и титановых сплавах, в результате которого установлено, что применение магниевых имплантатов с биоактивными покрытиями способствует срастанию перелома в условиях экспериментального остеопороза без сопровождения воспалительной неадаптивной реакцией;

- разработке и научном обосновании способа восстановления защитных свойств покрытий, сформированных методом термического оксидирования, на деталях и изделиях из титановых сплавов, бывших в эксплуатации, с использованием метода ПЭО и фторполимерных компонент.

Перечисленные позиции характеризуют безусловное наличие научной ценности данной диссертационной работы.

Теоретическую и практическую значимость определяют установленные закономерности взаимосвязи между режимами формирования, составом электролитических систем и физико-химическими свойствами формируемых композиционных покрытий, которые существенно расширяют представления о возможностях модифицирования поверхности металлов и сплавов с использованием ПЭО. Результаты исследования легли в основу создания и реализации технологий формирования защитных композиционных покрытий большого числа магниевых и титановых сплавов. Разработанные

подходы способны расширить область практического применения материалов, в авиации, судостроении, имплантационной хирургии. Технология восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации, внедрена на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"».

Достоверность результатов и выводов определяется использованием комплекса современного аналитического, технологического оборудования и методов исследования, метрологическим обеспечением средств измерения, воспроизводимостью экспериментальных данных. Интерпретация полученных данных в основном согласуется с результатами работ других исследователей в данной области. Корректность моделей, представленных в работе, подтверждается способностью управлять процессом формирования покрытий, а также практической апробацией достигнутых результатов. Можно отметить как позитивный момент, что для исследования фазового состояния материала покрытия применён метод комбинационного рассеяния света. Анализ КРС-спектров доказал, что наночастицы TiN входят в состав ПЭО-покрытия как в неизменном состоянии, так и в окисленном (от TiO_xN_y вплоть до TiO_2) виде.

Структурно текст диссертации, изложенный на 359 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения и 3 приложений. Работа содержит 168 рисунков, 89 таблиц и списка литературы из 401 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, новизна и значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных, относящихся к теме исследования. Показана целесообразность разработки способов формирования на титановых, алюминиевых и магниевых сплавах многофункциональных, в том числе композиционных, покрытий на базе метода ПЭО. В конце главы сформулированы конкретная цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе экспериментального оборудования, объектов и методов исследований, способов получения электролитических систем, методов формирования покрытий на поверхности сплавов магния, титана и его сплавов, аналитических методик.

В третьей главе описаны результаты исследований, направленных на формирование ПЭО-покрытий с использованием наночастиц ZrO_2 , SiO_2 , и их

смеси, а также TiN. Приведены данные физических методов структурно-фазового анализа, электрохимических коррозионных испытаний, которые подтверждают внедрение наночастиц в поверхностные оксидные слои. Сделана оценка влияния концентрации наночастиц в электролитах-суспензиях на свойства покрытий.

В четвёртой главе представлены результаты исследования композиционных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8. В качестве наполнителей использованы ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), растворы теломеров ТФЭ в различных средах и фторпарафины. Для формирования композиционных покрытий был применён метод электрофоретического осаждения частиц УПТФЭ и одно-, двух-, трёх- и четырёхкратное нанесение фторполимеров из суспензий. Проведённые трибологические испытания модифицированных поверхностных слоёв позволили установить существенное влияние присутствия фторполимеров в составе композиционных покрытий на износостойкость и смачиваемость 3%-м раствором NaCl. Отмечена и охарактеризована двухэтапность истирания композиционных полимерсодержащих покрытий. Приведены результаты 5-ти летних испытаний стойкости покрытий в условиях морского климата.

Пятая глава содержит сведения об исследованиях, связанных с формированием композиционных кальций-фосфатных покрытий на резорбируемых магниевых и титановых сплавах для целей ортопедии. Установлено, что формирование биоактивного покрытия на поверхности титановых имплантатов, полученных аддитивным методом, перспективно для решения задач персонализированной медицины. Также показана возможность повышения биологической активности имплантатов импрегнированием в пористые покрытия лекарственных препаратов. Испытания *in vivo* подтвердили положительное влияние ПЭО модифицированных имплантатов с композиционными биоактивными слоями на остеосинтез.

В шестой главе описаны результаты экспериментов по разработке режимов ПЭО на титане ВТ1-0, титановых сплавах ЗМ и 19 с термическим оксидом на поверхности для восстановления защитных характеристик покрытия, целостность которого была нарушена в ходе эксплуатации. Формирование на образцах, восстановленных по разработанной технологии, полимерсодержащих композиционных покрытий кратно снижает токи коррозии и повышает износостойкость, повышает антифрикционные свойства. Технология восстановления защитных свойств покрытий имплементирована на АО «Дальневосточный завод "Звезда"». Кроме того, представлены данные

испытаний модифицированных корпусных деталей глубоководных автономных необитаемых подводных аппаратов, свидетельствующие о хорошей защитной способности разработанных покрытий.

Приложение включает сводную таблицу «Основные характеристики образцов из металлов и сплавов с покрытиями, полученными в данном исследовании различными методами и с применением различных компонентов», акт внедрения от АО «Дальневосточный завод "Звезда"» и Благодарственное письмо от Института проблем морских технологий.

Результаты, полученные диссертантом, широко апробированы в виде докладов научной общественности на ряде конференций, отражены в 30 статьях, опубликованных в рецензируемых периодических научных изданиях из перечня ВАК, и 3-х коллективных монографиях, защищены 5 патентами.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация написана понятным языком. В отличие от большинства подобных трудов, которые доводилось оппонировать, можно с приятностью отметить минимальное количество грамматико-синтаксических ошибок и опечаток.

Вместе с тем, при прочтении работы возник ряд замечаний и вопросов.

1. Замечание понятийного характера. На мой взгляд, учитывая современный уровень представлений в данной области знаний, не является корректным употребление термина «оксидирование» при расшифровке аббревиатуры ПЭО, особенно в случае использования электролитов-суспензий. Правильным представляется более релевантное словосочетание «плазменно-электролитная обработка».

2. Неясно, с чем связано принципиальное отличие значений величин гидродинамического диаметра и электрокинетического потенциала для суспензии с наночастицами SiO_2 от суспензий с наночастицами ZrO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и TiN (Рис. 3.1)?

3. Аналогичный вопрос и по Рис. 3.3. Характер зависимости гидродинамического диаметра от pH для электролита с наночастицами TiN принципиально отличен от других суспензий. Упомянутая автором вскользь обусловленность этого «химической природой вещества и его морфологической структурой» (стр. 117) требует более внятного толкования. Также следует обратить внимание, что на рис.3.3 перепутаны обозначения для ζ -потенциала и гидродинамического диаметра.

4. На формовочных кривых Рис. 3.4 и 3.22 наблюдается резкое снижение напряжения при длительности процесса 800 с. Является ли это следствием характерного для ПЭО сплавов магния спадом напряжения, или это была регламентная остановка процесса обработки? Если второе, то чем руководствовались при выборе продолжительности модифицирования?

5. С чем связан выбор предельных концентраций в растворах-суспензиях нанопорошков 4 г/л для ZrO_2 , SiO_2 и TiN , а в случае композиционных наночастиц ZrO_2/SiO_2 – 6 г/л?

6. Отсутствует обоснование выбора сплавов магния МА8, МА14, МА20; титана ВТ1-0, его сплавов 3М, 19, ВТ6 и его зарубежного аналога $Ti6Al4V$, использованных автором для проведения исследований.

7. Вызывает некоторые методологические сомнения возможность подтверждения при помощи СЭМ-исследований заполненности пор ПЭО-покрытия фторполимером (рисунок 4.12б).

8. На с. 297 приведено на мой взгляд противоречивое утверждение. С одной стороны, «износостойкость слоя термического оксида обусловлена высокой сплошностью и твердостью рутила, входящего в состав НТО-покрытия. В случае ВПЭО-покрытия износостойкость обеспечивается за счёт истирания верхнего слоя, частицы которого при дальнейшем истирании служат в качестве сухой смазки, снижая коэффициент трения и износ материала образца». Это подтверждается рисунком 6.8. Вместе с тем, данные в таблице 6.5 свидетельствуют о меньшей износостойкости ВПЭО-покрытий в сравнении с НТО-покрытиями.

Указанные замечания и пожелания, тем не менее, не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе, не умаляют её достоинств, научной ценности и практической значимости. Исследование выполнено на современном научном уровне и демонстрирует высокий научный потенциал диссертанта.

Заключение. Диссертационная работа Машталяра Д.В. выполнена на достаточно высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты обладают признаками научной новизны и практической значимости. В ней изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Обозначенные цели и задачи исследования достигнуты, а положения, выносимые на защиту доказаны. Таким образом, диссертационная работа «Композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах,

полученные с использованием электрохимической обработки и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов: состав и свойства» представляет собой завершённое научное исследование, отвечает требованиям п.п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в части критериев, предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, соответствует пунктам 5 (Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений) и 11 (Физико-химические основы химической технологии) паспорта научной специальности 02.00.04 – физическая химия, а её автор – Машталяр Дмитрий Валерьевич – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор технических наук (05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы), доцент, профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники

Борис Львович Крит

125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4
+7 (495) 915-54-41, +7 (916) 677-26-08
e-mail: bkrit@mail.ru

Подпись Б.Л. Крита заверяю

14.09.2020 г.

зам.нач. Управления по работе с персоналом
Шамов М.А.

