

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию МАЛЫШЕВА Игоря Викторовича «Zr- и Ce-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук, по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Оксиды циркония и церия широко применяются в технике и технологии. Диоксид циркония, благодаря низкой теплопроводности, используется как материал для теплозащитных покрытий современных ракетных двигателей, для экранов космических кораблей, для нанесения на лопатки турбин газотурбинных двигателей и др. Известными являются также его применения в качестве материала в биосовместимых слоях на имплантатах, его применяют в составе катализаторов различных химических процессов, в элементах газоанализирующих устройств. Оксиды церия применяют как легирующие добавки в составе специальных оксидных керамик, их вводят в состав катализаторов в качестве соединений, способных в зависимости от состава окружающей газовой атмосферы поглощать или отдавать кислород. Диссертационная работа И.В. Малышева посвящена актуальным проблемам разработки и обоснованию эффективности формирования покрытий с оксидами циркония и церия методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) титана. ПЭО является одним из наиболее перспективных методов получения оксидных покрытий, использующий энергию электрических микрозарядов в электролите на поверхности обрабатываемого материала, что позволяет получать керамикоподобные оксидные покрытия с регулируемым в широком диапазоне составом, структурой и свойствами и использовать их в качестве коррозионно-защитных, электроизоляционных, износ- и теплостойких покрытий. Перспективны, например, работы по ПЭО циркониевых сплавов для повышения коррозионной стойкости циркониевых изделий при эксплуатации в активной зоне ядерных реакторов. ПЭО позволяет получать комплекс свойств, необходимых для термобарьерных слоев теплозащитных покрытий: высокую адгезию покрытия, толщину до 300 мкм, значительную пористость, а также возможность регулировать структуру и свойства покрытия выбором параметров обработки.

**Научная новизна.** В процессе выполнения диссертационного исследования автором получен богатый эмпирический материал о влиянии режимов плазменно-электролитического оксидирования на структуру и фазовый состав модифицированных покрытий, а также их взаимосвязи с функциональными свойствами.

Впервые установлены закономерности влияния плотности тока и длительности обработки на элементный и фазовый состав, толщину и морфологию покрытий, формируемых на титане в электролитах с солями сульфатов циркония и церия при разном отношении их концентраций.

Найдено, что концентрация циркония в приповерхностном слое в несколько раз выше, чем в глубине покрытия. При этом содержание церия в покрытиях не зависит от соотношения солей циркония и церия в электролите. Обнаружено образование титановых и циркониевых вискеро́в на поверхности ПЭО-покрытий, которые при отжиге на воздухе являются центрами роста оксидных кристаллов.

**Значимость для науки и практики.** Установленные закономерности формирования методом плазменно-электролитического оксидирования сложных оксидных композиций на поверхности титана, их составе и характеристиках расширяют представления о возможностях этого метода. Найденные в работе взаимосвязи позволяют формировать методом плазменно-электролитического оксидирования на титане покрытия  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  определенной толщины с заданным соотношением оксидов, необходимых для практического применения. Установленные закономерности по введению церия в состав  $ZrO_2+TiO_2$  покрытий могут служить основой для разработки способов введения в аналогичные покрытия других лантаноидов. Разработанные в диссертационной работе покрытия могут найти применение в системах защиты от коррозии, в качестве носителей в катализаторах и биосовместимых покрытиях на титановых имплантатах.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и заключения.

Первая глава представляет собой информационно емкий обзор состояния проблем темы исследования, позволивший автору сформулировать актуальные задачи своего исследования.

Вторая глава содержит достаточно подробное описание техники и методики эксперимента, аналитической и испытательной аппаратуры. В работе использованы современные и взаимодополняющие методы исследования структуры и морфологии на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, рентгеноспектральном анализаторе JXA-8100 фирмы «JEOL», сканирующем микроскопе высокого разрешения HITACHI S-5500, конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS 3100 и др.

Третья глава является центральной, содержащей основные закономерности формирования ПЭО-покрытий на титане в электролитах с солями сульфата циркония и сульфата церия. Показано, в частности, что композиционные ПЭО-покрытия  $ZrO_2 + TiO_2$  могут быть получены толщиной до 200 мкм. При этом в толстых покрытиях преобладает  $ZrO_2$  в моноклинной модификации с обогащением цирконием поверхностного слоя покрытия. Найдено также, что церий сконцентрирован в районах пор и трещин ПЭО-покрытия, его среднее содержание не превышает 3 ат.% и слабо зависит от соотношения солей сульфата циркония и церия в электролите. Интересным для развития представлений о ПЭО являются обнаруженные на поверхности покрытий металлические вискеры. Оценена термическая стабильность получаемых ПЭО-покрытий.

В четвёртой главе приводятся три примера возможного применения получаемых ПЭО-композиций. Наибольшее внимание уделено применению в дизайне катализаторов. Показано, что на основе получаемых ПЭО-покрытий можно получать активные в окислении CO в  $CO_2$  катализаторы, содержащие как благородные металлы, так и оксиды переходных металлов.

**Степень обоснованности научных положений, достоверность выводов и рекомендаций.** Основные выводы работы и защищаемые положения обоснованы применением независимых методов анализа исследуемых материалов, корректным применением теоретических моделей изучаемых процессов. Результаты, полученные на современном калибруемом оборудовании, согласуются с данными других авторов. Практическая сторона защищаемых положений подтверждена испытаниями. Результаты и

положения диссертации соответствуют опубликованным данным, что также позволяет считать их достоверными.

**Степень завершенности работы и качество ее оформления.** В целом диссертация И.В. Малышева представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу. Постановка задач исследования, методика их реализации, полученные результаты изложены с высокой степенью подробности. Качество оформления соответствует требованиям к материалам, предназначенным для публикации в научной печати. Язык диссертации и стиль изложения отражают способность автора кратко и аргументировано излагать свои мысли. Основные результаты диссертации отражены в публикациях автора, включающих 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат содержит основные материалы исследования, важнейшие идеи и выводы диссертации.

#### **Вопросы и замечания по диссертации**

1. Все закономерности, установленные в работе, получены для покрытий на техническом титане VT1-0. Что можно ожидать для других сплавов титана?

2. Оксиды циркония обладают низкой теплопроводностью и их применяют в качестве теплозащитных. Можно ли использовать предложенные покрытия с оксидами циркония в качестве теплозащитных?

3. На основе полученных результатов возможно ли сделать прогноз применения электролитов с сульфатами других переходных металлов для получения методом ПЭО покрытий определенного состава?

4. Чем мотивирован выбор температуры отжига 850°C и его длительность в 24 часа?

5. Измерение состава стенок, дна пор и вискероов выполнена с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу. Насколько надежны полученные данные?

6. Почему при измерениях импеданса использовали столь низкую частоту 0,01 Гц. Нет также пояснения величины  $R_p$  в таблице 4.1. Что она характеризует?

7. Кроме того, методика эксперимента практически отсутствует в автореферате, приготовление шлифов в этом разделе диссертации описано почему-то последним пунктом.

## **Заключение**

Диссертация И.В. Малышева «Zr- и Ce-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности» представляет собой законченное исследование, полученные в ней результаты обладают научной новизной и практической ценностью, их достоверность не вызывает сомнения. Диссертация И.В. Малышева полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ №842, 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

\_\_\_\_\_ Борисов Анатолий Михайлович  
д.ф.-м.н. (специальность 01.04.08 - физика плазмы,  
01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики),  
профессор, ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет)»,  
профессор кафедры «ТППИСУЛА»,  
109383, Москва, ул. Полбина д. 45  
E-mail: anatoly\_borisov@mail.ru  
тел. +7 (495) 353-8334

**Подпись А.М. Борисова заверяю**

И.о. начальника отдела УДС

1 сентября 2017 г

\_\_\_\_\_ Т.А. Аникина