

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,

проф., д.т.н

Филонов/

2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Малышева Игоря Викторовича «Zr- и Se-содержащие оксидные покрытия на титане: закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность исследований

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – анодирование металлов и сплавов в электролитах при напряжениях искровых и дуговых электрических разрядов - уже традиционно применяют для получения защитных покрытий. Метод достаточно прост в технологическом исполнении. Он не требует сложного специального оборудования, например, вакуумного или газового, осуществляется при комнатной температуре, позволяет наносить оксидные покрытия, в том числе многокомпонентные, на металлические изделия сложной формы. Поэтому метод ПЭО уже длительное время находится в фокусе внимания специалистов, в том числе в плане обоснования его применения для нанесения на металлы и сплавы покрытий с определенными химическим составом и физико-химическими свойствами. Например, для получения биосовместимых слоев с фосфатами кальция, железосодержащих покрытий, поглощающих электромагнитное излучение определенного диапазона длин волн или обладающих ферромагнитными свойствами, каталитически активных слоев с оксидами никеля, меди, молибдена, благородными металлами.

Керамика, тонкие пленки и покрытия с оксидами циркония, оксидами циркония и церия находят широкое практическое применение. Они используются в качестве защитных и биосовместимых материалов, находят широкое применение в катализе. В научной литературе описаны многочисленные примеры применения метода ПЭО для формирования на титане, алюминии, магнии и их сплавах покрытий, содержащих оксиды циркония. В большинстве этих публикаций изучали использование для этих целей электролитов с дисперсными частицами оксидов циркония или электролитов с фторидными комплексами циркония. В Институте химии ДВО РАН в 2008 г. предложено применять для этих целей электролит на основе сульфата циркония. Способ представляет несомненный практический интерес ввиду простоты и экологической приемлемости электролита и, как это отмечено в диссертации и автореферате, уже нашел применение

для нанесения биосовместимых покрытий с оксидами циркония на титановые имплантаты, применяемые в стоматологической практике. В тоже время, закономерности образования, состав, строение таких покрытий, их морфологические особенности, температурное поведение остаются мало изученными. Поэтому выполненное в диссертационной работе системное исследование закономерностей плазменно-электролитического формирования в электролите с сульфатом циркония, состава, строения, морфологии покрытий на титане, влияние на эти параметры повышенных температур, тестирование их защитных свойств, оценка применения в качестве носителей в составе катализаторов безусловно **важный и актуальный вклад** в развитие представлений о способах формирования на металлах и сплавах покрытий с оксидами циркония, их составе, строении, свойствах, областях возможного применения. Значимость работы повышает выполненные исследования закономерностей роста, состава, строения ПЭО покрытий, одновременно содержащих оксиды циркония и церия. В мировой научной литературе немногочисленны исследования получения методом ПЭО покрытий с редкоземельными элементами, в том числе с оксидами церия. Между тем введение их в состав оксидных покрытий может позволить получать поверхностные слои с определенными каталитическими, магнитными и оптическими характеристиками.

В работе экспериментально показана перспективность применения изучаемых покрытий в качестве противокоррозионных, получения на их основе биосовместимых слоев на титановых имплантатах, использования их в конструкциях гетерогенных катализаторов.

Все выше отмеченное подтверждает, что представленная работа, обобщенная в виде диссертации, безусловно обладает новизной, оригинальна, актуальна, практически и научно значима.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 174 наименований. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 22 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы, проанализирована степень разработанности выбранного направления, сформулированы цель и задачи исследований, научная и практическая значимость полученных результатов, приведены данные о количестве публикаций по теме диссертации и сведения об апробации результатов работы на симпозиумах и конференциях различного уровня.

Первая глава диссертации – обзор и анализ литературы по теме исследований. Приведены сведения о кристаллохимии оксидов титана, циркония и церия, их физико-химических характеристиках и основных областях практического применения. Дана характеристика метода плазменно-электролитического оксидирования. Проанализированы описанные в литературе электролиты и способы применения ПЭО для получения на поверхности алюминия, титана или магния покрытий с оксидами циркония, церия или их смесей и области применения таких композитов. Приведены и проанализированы известные сведения о применении электролитов с сульфатами циркония, циркония и церия для получения методом ПЭО покрытий с оксидами этих металлов, их составе, строении и свойствах. Сделан вывод, что на момент начала исследований по теме диссертации были мало изучены закономерности влияния условий формирования, температурных воздействий на состав и строение таких покрытий, морфологию поверхности на микро- и наноуровне, защитные свойства, применение таких покрытий в конструкциях катализаторов, создания на их основе биосовместимых слоев,

отсутствовали сведения о распределении элементов электролита и титановой основы по их сечению. На основе литературного обзора сформулированы задачи исследований.

К недостаткам обзора литературы следует отнести его излишне большой для кандидатской диссертации объем. Отметим, важный и положительный для оценки диссертационной работы факт, что диссертант является соавтором опубликованного обзора описанных в научной литературе способов получения методом ПЭО на титане покрытий с оксидами циркония в журнале «Физикохимия поверхности и защита материалов» (2010, Т.46, С. 380).

В целом обзор литературы в диссертации построен логично, грамотно, нерешенные проблемы по теме исследований сформулированы и обоснованы. Литература по теме диссертации проанализирована в достаточно полном объеме.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования, примененные при выполнении работы. Использован набор современных взаимодополняющих методов исследования поверхности и свойств покрытий, в том числе сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с энергодисперсионной приставкой, что позволило исследовать участки поверхности и отдельных объектов на поверхности наномикронных размеров.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей формирования, состава, строения и температурного поведения покрытий с оксидами циркония и оксидами циркония и церия на титане. Впервые получены данные по влиянию длительности и плотности тока гальваностатической обработки технического титана в электролите с сульфатом циркония или сульфатами циркония и церия на толщину покрытий, их фазовый и элементный составы. На основе данных рентгенофазового анализа и элементного состава подтверждено, что покрытия содержат оксиды циркония и титана. Оксид циркония представлен в двух полиморфных модификациях: моноклинной и тетрагональной. Показано, что соотношение между этими фазами зависит от условий формирования и, в конечном итоге, от толщины формируемого покрытия. Установлено, что при количестве электричества пропущенного при образовании покрытия более 60 Кл/см² реализуется двухслойный механизм роста оксидного слоя. Логично предположено, что образование вторичного слоя может быть вызвано реализацией в этих случаях, наряду с искровыми, распространяющихся электрических разрядов.

Впервые установлено распределение титана, циркония и кислорода по сечению исследуемых покрытий. Для всех изученных покрытий, т.е. сформированных при различных условиях и разной толщины, показано концентрирование циркония во внешнем слое покрытий толщиной 6-9% от их общей толщины. Установленный факт нетривиален и должен приниматься во внимание как при интерпретации свойств таких покрытий, так и при их практическом применении. Кроме того, он дает основание полагать, что подобное распределение элементов электролита может иметь место и для покрытий, формируемых методом ПЭО в других по составу электролитах, т.е. носить достаточно общий характер.

Подтверждено, что при постепенной замене в электролите сульфата циркония на сульфат церия в составе покрытий оксид циркония постепенно замещается оксидом титана, при этом концентрация церия остается неизменной на уровне 2 - 3.4 ат.%. Впервые показано, что покрытия содержат церий в степенях окисления Ce^{2+} и Ce^{3+} , что важно при применении таких покрытий в конструкциях катализаторов.

Установлена степенная зависимость между толщиной формируемых покрытий и количеством электричества, пропущенного при их формировании, что дает возможность подбирать условия формирования покрытий нужной толщины.

На поверхности цирконий содержащих покрытий впервые установлены и описаны наноразмерные образования – вискеры. Согласно полученным в работе данным вискеры могут выступать в качестве зародышей образования кристаллов оксидов титана на поверхности при высокотемпературном отжиге покрытий. По предварительным оценкам, выполненным в работе, вискеры, как и стенки и дно пор покрытий содержат восстановленные цирконий и титан. Этот факт также нетривиален и безусловно требует дальнейших исследований и подтверждений.

В целом в главе приведен целый ряд новых данных о составе, строении, механизмах роста, морфологии поверхности и температурном поведении покрытий, полученных на титане, содержащие цирконий и цирконий и церий. Данные покрытия были получены в электролитах, содержащих сульфат циркония или сульфат циркония и церия.

Глава написана грамотно, изложение ясное, сделанные заключения обоснованы. К недостаткам следует отнести повторение в ряде разделов задач исследований, сформулированных еще в первой главе, повторение в ряде таблиц и рисунков одних и тех же данных.

В главе 4 представлены полученные в работе данные показывающие, что формируемые на титане в электролитах с сульфатом циркония, сульфатами циркония и церия покрытия проявляют удовлетворительные защитные свойства в хлорсодержащих средах, могут быть использованы в качестве основ для формирования на титановых имплантатах методом экстракционного пиролиза биосовместимых слоев с оксидами циркония и фосфатами кальция, для получения методом импрегнирования с последующим отжигом каталитически активных композиций, содержащих наряду с оксидами циркония и церия, платину, оксиды никеля и меди. Эти результаты показывают хорошую перспективу применения изученных в работе оксидных слоев в системах защиты титановых изделий от коррозии, как основ для получения с помощью других методов модификации поверхности покрытий с определенными составом, строением и функциональными свойствами.

Основные результаты исследований в конце диссертации представлены в виде **выводов**. Сформулированные выводы обоснованы и отражают содержание работы.

В целом диссертация представляет собой оригинальное завершенное исследование с логической взаимосвязью между главами и разделами. Содержание автореферата полностью соответствует материалу диссертации. Автор показал способность к творческому и критичному анализу литературных данных, экспериментальным исследованиям, к грамотному изложению полученных результатов, формулировке на их основе обоснованных и логичных заключений.

Научная новизна. К наиболее существенным новым и оригинальным результатам полученным в работе следует отнести:

- впервые выполненные системные исследования влияния плотности тока и длительности обработки на толщину, состав, строение, морфологические характеристики покрытий гальваностатически формируемых методом ПЭО на анодно поляризованном титане в электролитах с сульфатами циркония и церия;
- впервые установленный для покрытий, формируемых методом ПЭО на титане в электролите с сульфатом циркония двухслойный механизм роста;
- впервые достоверно показанное концентрирование циркония в поверхностном слое, составляющем 6 - 9% от общей толщины ПЭО-покрытий;

- впервые обнаруженные и описанные на поверхности таких покрытий наноразмерные образования - вискеры, полученные оценочные данные по их составу, как и по составу стенок и пор покрытий;

- впервые полученные данные по влиянию длительного отжига (24 часа) при температуре 850°C на морфологию поверхности покрытий, сформированных методом ПЭО в электролитах с сульфатом циркония и/или церия, на состав и поведение основных морфологических образований на поверхности.

Практическая значимость обобщенных в диссертации исследований.

Установленные в диссертации закономерности позволяют направлено формировать методом ПЭО на титане цирконий и церий содержащие покрытия нужной толщины, с заданным соотношением оксидов циркония, церия и титана, что безусловно важно при их лабораторном или практическом применении. Установленный факт концентрирования в поверхностном слое покрытий циркония необходимо учитывать при практическом применении таких покрытий, интерпретации их свойств. Установленные данные по влиянию температурных воздействий на морфологию поверхности покрытий важны для обоснования температурных интервалов применения таких покрытий. Полученные в работе данные показывают, что изученные покрытия могут являться основой для разработки систем защиты титановых изделий от коррозионных разрушений, на их основе могут быть созданы биоинертные и биосовместимые поверхностные слои, они перспективны для применения в качестве оксидных носителей в конструкциях гетерогенных катализаторов. В ходе выполнения работы получены лабораторные образцы, перспективные для дальнейших исследований в качестве биосовместимых покрытий или в качестве гетерогенных катализаторов.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и заключений диссертации

Основные научные положения, результаты и заключения диссертации достоверны, так как они основаны на фундаментальных представлениях неорганической и физической химии, комплексе взаимодополняющих современных методов исследований поверхности, а также воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с известными данными предшествующих исследований.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. "Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях"; 5. "Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений"; 11. "Физико-химические основы процессов химической технологии".

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты исследований, развитые в работе экспериментальные приемы и теоретические подходы, созданные лабораторные образцы могут найти применение в научно-исследовательских организациях и научных коллективах РФ, работающих в области создания и исследования новых функциональных поверхностных слоев на металлах и сплавах методом плазменно-электролитического (микродугового, микроплазменного или анодно-искрового) оксидирования и комбинирования его с другими методами поверхностной обработки, разработки катализаторов на металлических основах, разработки биоинертных и биосовместимых покрытий на титановых

имплантатах, в том числе, в Московском, Воронежском, Петрозаводском государственных, Дальневосточном и Южно-Российском федеральных университетах, в Московском авиационном институте, в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС, в Российском университете нефти и газа имени И.М. Губкина, в Уфимском государственном авиационном техническом университете, в Институте химии ДВО РАН, Институте неорганической химии СО РАН, в Институте физической химии и электрохимии РАН, в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН, в Институте катализа СО РАН..

Замечания и вопросы.

По диссертации, ее оформлению и содержанию возникли следующие замечания и вопросы.

1. В литературном обзоре излишне подробно изложены кристаллохимические аспекты представлений об оксидах титана, циркония и церия. Они практически не используются при трактовке экспериментальных данных.

2. В литературном обзоре недостаточно описаны известные альтернативные способы получения на титане и его сплавах покрытий, тонких пленок с оксидами циркония и церия.

3. Электролит с сульфатом циркония предложен в Институте химии ДВО РАН, что подтверждает Патент РФ от 2008 г. Однако его практическое применение начато в Германии (немецкие публикации 2014 г). Предпринимались ли попытки применить на практике обоснованные в диссертационной работе положения?

4. Насколько точно описывают элементный состав объектов данные, полученные с помощью энергодисперсионного анализа при сканировании площадок размерами в десятки нанометров? Например, для площадок, показанных на рис.3.22, стр. 95.

5. Данные о составе вискеро́в на поверхности, дна и стенок пор покрытий основаны на результатах только нескольких измерениях. Насколько они достоверны? Почему не выполнено более развернутое их исследование.

6. Уравнение, связывающее толщину покрытий и количество электричества, пропущенного при их образовании получено на основе анализа данных рис. 3.15 а, стр. 83. Но различие в поведении кривых $h=f(t)$ не значительное. Насколько достоверны сделанные заключения?

7. Предположения о том, что вискеро́в на поверхности при температурных воздействиях являются центрами кристаллизации кристаллов TiO_2 , как и о диффузии титана из глубины покрытий по стенкам пор, о механизмах восстановления титана в каналах электрических пробоев, механизмах образования вискеро́в на поверхности логичны, но требуют дополнительных обоснований.

8. Все изученные покрытия с оксидами циркония были сформированы при одинаковом содержании сульфата циркония в электролите. Представляет значительный интерес понять влияние концентрации соли на формирование, состав и строение покрытий. Почему в работе не исследовали этот аспект?

9. Могут ли быть применены изученные в работе электролиты для формирования покрытий с оксидами циркония и церия на других металлах вентильной группы, например, магнии, алюминии, их сплавах?

10. Есть замечания по оформлению результатов и грамматике. Например, в главе 3 в таблице 3.3 повторяются данные представленные в таблицах 3.1, 3.2, а на рис. 3.13 дублируются данные, приведенные в таблице 3.7.

Возникшие вопросы и сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость работы и не влияют на обоснованность защищаемых положений.

Общее заключение по диссертации

Общее впечатление от диссертационной работы положительное. Диссертация является завершенной и цельной научно-исследовательской работой на актуальную тему. Получены новые результаты, которые имеют важное научно-практическое значение. Заключение по работе обоснованы.

Результаты работы прошли хорошую апробацию на международных и российских конференциях. По результатам работы опубликованы 8 статей в рецензируемых научных журналах, получен один патент. Автореферат и публикации отражают содержание диссертационной работы. Объем, содержание и новизна работы соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении научных степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016), а ее автор, Малышев Игорь Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации составлен доктором химических наук, профессором Александром Григорьевичем Ракоч (специальность 05.17.14). Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре кафедры «металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ МИСиС» (протокол № 11 от 29 августа 2017 г.).

Профессор кафедры металлургии стали,
новых производственных технологий и
защиты металлов НИТУ МИСиС,
доктор химических наук

_____ А.Г. Ракоч

Подпись д.х.н., профессора Ракоч А.Г. подтверждаю,



КУЗНЕЦОВА А.В.
ИПТОВА А.Е.