

Отзыв официального оппонента

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

Актуальность темы исследования

Разработка технологий и методик создания многофункциональных композиционных покрытий на изделиях из магниевых и титановых сплавов является важным направлением материаловедения, развитие которого особенно важно для сферы реального сектора экономик РФ в настоящее время. Данная диссертационная работа посвящена научным и практическим вопросам расширения сферы применения и повышения эксплуатационных характеристик покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на магниевых и титановых сплавах с использованием неорганических и фторорганических материалов.

Направление диссертационной работы Машталяра Д.В. является актуальным, обладает новизной и имеет важное промышленное значение. Кроме того, выбранное направление исследования – разработка композиционных многофункциональных покрытий и совершенствование технологий модификации поверхности магниевых и титановых сплавов – является одним из приоритетных направлений развития науки и техники и отвечает целому ряду пунктов Перечня критических технологий Российской Федерации, определенных Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Машталяра Д.В. грамотно структурирована и целостна. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка

использованной литературы, списка сокращений и условных обозначений, 3 приложений. Она изложена на 359 страницах машинописного текста, содержит 168 рисунков, 89 таблиц и список литературы из 401 наименований.

Во введении изложена общая характеристика, обоснована актуальность, сформированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость, перечислены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных по теме диссертационного исследования, рассмотрены применяемые неорганические наноразмерные и фторорганические материалы для создания многофункциональных композиционных покрытий с использованием метода ПЭО. Показана перспективность внедрения в состав композиционных покрытий нанопорошков оксидов, нитридов и политетрафторэтилена.

Во второй главе приведено описание используемых материалов, методов физико-химического анализа объектов исследования, методик нанесения композиционных покрытий на поверхности магниевых и титановых сплавов.

В третьей главе приведены и систематизированы результаты исследований влияния нанодисперсных оксидов циркония и кремния, композита на их основе и нитрида титана на морфологию поверхности, состав и физико-химические свойства композиционных слоев, полученных с использованием плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве МА8. Для композиционных покрытий зафиксировано уменьшение среднего размера пор и увеличение параметров шероховатости поверхности с повышением концентрации нанопорошков в электролите. Показано, что рост концентрации наночастиц в дисперсной системе приводит к монотонному росту антикоррозионных свойств и износостойкости покрытия до некоторого предела. Обоснована оптимальная концентрация наночастиц в коллоидном растворе для получения покрытий с наилучшими эксплуатационными характеристиками.

Четвёртая глава содержит экспериментальные данные о способах получения и результатах исследования композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния МА8. В диссертации представлены различные

методы нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена, теломерных дисперсий тетрафторэтилена и фторпарафинов, обеспечивающих создание композиционных покрытий, антикоррозионные, антифрикционные свойства которых на магниевом сплаве снижают ток коррозии от 2 до 4 порядков и величину износа от 10 до 1000 раз в зависимости от фторорганического материала по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

В пятой главе представлены результаты комплексных исследований создания биоразлагаемых магниевых имплантатов с защитными покрытиями. Предложенный подход по формированию композиционных покрытий в четвертой главе, позволяет получить имплантационный материал с регулируемой скоростью растворения. Наличие композиционного покрытия обеспечивает высокую биологическую активность и совместимость с человеческим организмом, а также приводит к наиболее высоким темпам регенерации костной ткани по сравнению с коммерческими титановыми имплантатами. Предложены новые подходы по повышению биологической активности имплантатов за счет внедрения в пористую часть покрытий лекарственных препаратов.

В шестой главе представлены результаты разработки способа восстановления защитных свойств покрытий на титановых сплавах, целостность которых была нарушена в ходе эксплуатации. В результате проведенных экспериментов методом плазменного электролитического оксидирования были успешно восстановлены защитные свойства покрытий, полученных термическим оксидированием. Дальнейшее формирование на образцах с ПЭО-слоем композиционных покрытий с применением ультрадисперсного политетрафторэтилена снижает токи коррозии в 3 раза в сравнении с ПЭО-покрытием, а также повышает износостойкость от 3 до 10 раз в сравнении с ПТО-покрытием. Эффективность и практическая значимость такого подхода обусловлена внедрением на ОАО «Дальневосточный завод "Звезда"», технологии восстановления защитных свойств покрытия, целостность которого

была нарушена в ходе эксплуатации, о чем свидетельствует акт внедрения в Приложении.

Из полученных результатов диссертационного исследования и их анализа сделаны выводы, которые являются обоснованными и логично вытекают из представленных результатов.

Достоверность полученных в работе результатов, обоснованность выводов и выносимых на защиту положений не вызывает сомнений, так как они обеспечены корректной постановкой задач, применением комплекса современного оборудования, методик исследований и статистической обработкой экспериментальных данных.

Содержание работы достаточно отражено в 55 научных работах, а также в автореферате, который отражает все основные положения и выводы диссертационного исследования.

К наиболее важным результатам диссертационного исследования Машталяра Д.В., имеющих научную и практическую значимость, можно отнести:

1. Способы формирования практически значимых композиционных покрытий с внедрением нанопорошков различного химического состава и полученные закономерности между условиями формирования композиционных покрытий и их основными физико-химическими свойствами.
2. Способы формирования многофункциональных композиционных покрытий на магниевом и титановом сплавах с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворов теломеров тетрафторэтилена и фторпарафинов.
3. Использование различных фторорганических материалов и способов их нанесения, что позволяет усиливать необходимые эксплуатационные свойства и характеристики магниевых сплавов.

4. Предложенные подходы по формированию композиционных покрытий на магниевых имплантатах, что представляет большой интерес для разработки имплантационных материалов. Обоснована перспективность создания биоразлагаемых магниевых имплантатов с защитными покрытиями.
5. Разработанный способ восстановления защитных свойств поверхностных слоев на титановых сплавах и формирования коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на деталях и изделиях, бывших в эксплуатации.

Несмотря на описанные достоинства и, в целом, положительное впечатление о работе, по диссертации имеются и некоторые **замечания**:

1. В работе не были проведены стандартные испытания для всех типов композиционных покрытий на коррозионную стойкость, например, в камерах соляного тумана, либо натурные испытания, которые позволили бы оценить работоспособность полученных покрытий в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.
2. Одним из ключевых факторов при рассмотрении возможности использования супергидрофобных покрытий на практике является стабильность свойств подобных поверхностей во времени. В диссертационной работе отсутствуют эти данные, что не дает возможности оценить долговременную стабильность свойств супергидрофобных и гидрофобных композиционных слоев, полученных с использованием фторорганических материалов.
3. Представленные результаты по применению магниевых имплантатов *in vivo*, говорят о высокой эффективности использования данных материалов в отведенные 30 и 60 суток эксперимента. Однако отсутствует информация о времени, прошедшем до полного растворения магниевого имплантата в организме.

4. Предложенные подходы по повышению биологической активности имплантатов за счет внедрения лекарственных препаратов не подтверждены исследованиями *in vitro*.

Указанные замечания, не снижают общей научной ценности и практической значимости диссертационной работы и скорее говорят о перспективности дальнейших исследований в выбранном направлении.

Заключение. По уровню решаемых задач, научной новизне, практической значимости, объему полученных результатов диссертационная работа Машталяра Д.В. на тему «Композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах, полученные с использованием электрохимической обработки и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов: состав и свойства» соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук.

Считаю, что диссертация Машталяра Д.В. является законченной научно-квалификационной работой, в ней представлены научно обоснованные и экспериментально подтвержденные результаты, имеющие существенное значение для расширения практического применения конструкционных и функциональных материалов.

Работа отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, соответствует пункту 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а Машталяр Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук
(специальность 03.01.02 – Биофизика)

Сергей Серафимович
Вознесенский

главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией физических
методов мониторинга природных и
техногенных объектов Института
автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения
Российской академии наук.

Адрес: 690041 г. Владивосток, ул. Радио, 5.
Телефон: +7 (423) 2-317-595.
E-mail: vss@iacp.dvo.ru.

Подпись Вознесенского С.С. заверяю,
ученый секретарь ИАПУ ДВО РАН, к.т.н.

Змеу С.Б.

14 сентября 2020 г.

«ЗАВЕРЯЮ»
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ **ИАПУ ДВО РАН**
КАНЦ. ТЕХН. НАУК ДВО РАН

J

