

## ОТЗЫВ

официального оппонента Криштала Михаила Михайловича 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».

Требования к поверхности изделий часто отличаются от требований к материалу в объеме изделия. Это наиболее актуально для легких сплавов, среди которых особо выделяются сплавы на основе магния и титана. Магниевые сплавы в силу ряда факторов, среди которых высокая удельная прочность и биосовместимость, в настоящее время находятся на пике интереса. В то же время они обладают невысокими техническими характеристиками поверхности. Подобные проблемы возникают и с титановыми сплавами.

Поэтому повышение коррозионной стойкости и/или износостойкости поверхности изделий – высоко актуальные задачи современной фундаментальной и прикладной науки. Эта задача решается многочисленными методами модификации поверхности или нанесения покрытий, а также комбинацией различных технологий. Среди множества способов повышения эксплуатационных характеристик магниевых и титановых сплавов одним их наиболее перспективных является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) в силу большого многообразия модификаций этого метода, в том числе путем введения через электролит в формируемые на поверхности обрабатываемого изделия оксидные слои нано- и микрочастиц, а также путем последующей дополнительной обработки уже сформированного слоя. Это позволяет получать различные комбинации электрохимических, оптических, электрических и механических свойств поверхностных слоев.

В диссертационной работе Машталяра Д.В. эти подходы реализованы для получения методом ПЭО многофункциональных защитных слоёв на поверхности магниевых и титановых сплавов. По сути разработан целый спектр технологий и научные основы выбора технологических приемов для выбора наиболее эффективных решений для различных отраслей промышленности – от аэрокосмической отрасли и медицины до индустрии товаров массового потребления. В связи с этим данная работа обладает

высокой практической ценностью. С другой стороны, фундаментальные исследования процессов формирования наноструктурированных покрытий, установление зависимости физико-химических свойств получаемых поверхностных слоёв от состава, структуры, характера распределения внедренных в оксидный слой наночастиц имеют высокую научную значимость. Таким образом, актуальность диссертационной работы Машталяра Д.В. и решаемых в ней проблем и задач не вызывает сомнений, а тема, предмет и результаты исследований являются важными для фундаментальной и прикладной науки.

Материал диссертации изложен на 359 страницах машинописного текста, содержит вводную часть, 6 глав, заключение, список цитируемой литературы из 401 наименования, список сокращений и условных обозначений, а также 3 приложения.

**Введение** содержит обоснование актуальности темы исследований, цель и задачи диссертационной работы, описание её научной новизны и практической ценности, основных защищаемых положений.

**Первая** глава представляет собой аналитический обзор литературы, посвящённый получению оксидных слоев путем ПЭО на поверхности алюминиевых, магниевых и титановых сплавов. Подробно рассмотрено применение наночастиц для модификации слоев, полученных ПЭО.

Ярко показано, что несмотря на большое количество литературных данных о применении самых разных наночастиц в электролитах при ПЭО, при большом многообразии сплавов, составов электролитов и режимов оксидирования крайне сложным представляется сама возможность обобщения и получения каких-либо закономерностей без проведения собственных исследований.

Особое внимание уделено обзору методов модификации сформированных ПЭО слоев фторорганическими материалами, что позволяет получать новые свойства, недостижимые одним лишь ПЭО.

На основе анализа литературы в конце главы сделан обоснованный вывод о недостаточной изученности описанной совокупности вопросов, обосновывается выбор неорганических нанопорошков и фторорганических соединений для исследований, постановлены задачи для достижения заявленной цели.

**Вторая** глава содержит развернутое описание использованного в диссертационной работе экспериментального оборудования и материалов.

В качестве оксидируемых материалов выбраны магниевые сплавы МА8, МА14, МА20, титан ВТ1-0 и его сплавов ЗМ, 19, ВТ6. В качестве добавок в базовые варианты электролитов использованы порошки

наночастиц оксида циркония  $ZrO_2$  (средний размер частиц  $\sim 70$  нм), оксида кремния  $SiO_2$  (средний размер частиц  $\sim 7$  нм), нитрида титана  $TiN$  (средний размер частиц  $\sim 20$  нм) и композита на основе оксидов циркония и кремния  $ZrO_2/SiO_2$  (30/70 масс. %) – (средний размер частиц композита  $\sim 100$  нм). При этом используется несколько концентраций указанных порошков. Описано получение композиционных полимерсодержащих слоев с применением ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и фторпарафинов. Описан комплекс научного оборудования для анализа фазового и химического составов, морфологических, электрохимических характеристик, микротвердости, трибологических и адгезионных свойств, смачиваемости и биоактивности формируемых слоев.

Количество выбранных объектов исследования, вариантов модификации слоя наночастицами и полимерами, а также широкий набор современных методов исследования (от физических до биологических) делает данную работу одним из наиболее масштабных исследований в данной области.

Третья глава содержит результаты исследований слоев, полученных ПЭО и модифицированных наночастицами оксида кремния, оксида циркония, композита на их основе, а также наночастицами нитрида титана. Определены оптимальные условия для стабилизации наночастиц в электролите путем введения ПАВ и последующей обработки электролита ультразвуком. Исследованы структура, фазовый и элементный состав полученных путем ПЭО слоев (в том числе, распределение элементов по толщине слоя), а также их микротвердость, износостойкость, электрохимические и оптические характеристики и морфология слоев.

Показано положительное влияние наночастиц на повышение коррозионных свойств, микротвердости и износостойкости оксидных слоев. Показано, что различные частицы могут внедряться в исходном состоянии, а также вступать во взаимодействие с металлом основы или дополнительно окисляться. Причем различные типы взаимодействия могут наблюдаться одновременно.

Показано, что наночастицы оксида циркония, оксида кремния и композита на их основе повышают поляризационное сопротивление и твердость модифицируемых оксидных слоев. Внедрение наночастиц  $TiN$  значительно увеличивает износостойкость, микротвердость и адгезивную прочность слоев, полученных ПЭО на магниевых сплавах, по сравнению с базовыми оксидными слоями. При этом выявлен явный экстремум

микротвердости, износостойкости и адгезии слоя для добавки TiN при концентрации в электролите 2-3 г/л.

**Четвёртая** глава представляет результаты экспериментов по формированию композиционных защитных полимерсодержащих слоев на магниевом сплаве МА8 с использованием ПЭО и последующей обработки в одной из систем: суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворе теломеров тетрафторэтилена или нанесением расплава фторпарафинов. Приводятся данные о морфологической структуре и составе полимерсодержащих слоев, их коррозионной стойкости, антифрикционных характеристиках и смачиваемости, результаты лабораторных и натуральных климатических испытаний. Определены и обоснованы оптимальные условия формирования полимерсодержащих слоев, предложены новые способы формирования на магниевом сплаве МА8 защитных композиционных слоев путем ПЭО с последующей обработкой фторорганическими материалами.

**Пятая** глава посвящена разработке магниевых имплантатов с композиционным биоактивным комбинированным поверхностным слоем и титановых имплантатов с кальций-фосфатным защитным поверхностным слоем. Установлено, что композиционные полимер-содержащие слои на магниевых сплавах обеспечивают снижение токов коррозии более чем на 3-4 порядка по сравнению с необработанной поверхностью. Результаты исследования процесса срастания перелома бедренной кости, проведенного на крысах линии Вистар, с использованием магниевых имплантатов показали высокую эффективность применения данного имплантационного материала. Необходимо отметить, что дополнительная модификация поверхности титановых имплантатов, изготовленных по аддитивной технологии, позволяет повысить их биологическую активность.

**Шестая** глава представляет результаты исследований, связанных с разработкой способа восстановления защитных свойств модифицированной поверхности на бывших в эксплуатации изделиях из титановых сплавов путем использования ПЭО и ультрадисперсного политетрафторэтилена с целью формирования композиционных защитных слоев. Изучены их физико-химические и механические характеристики после формирования в различных условиях. Установлено, что применение ПЭО позволяет восстанавливать на образцах из титановых сплавов защитные свойства слоев, целостность которых была нарушена в процессе эксплуатации. А дополнительная обработка УПТФЭ позволяет повысить коррозионную стойкость и антифрикционные свойства обрабатываемого материала. Разработанный способ наиболее актуален для отечественного судоремонта, в



частности АО «Дальневосточный завод "Звезда"», где этот способ был внедрен в практику.

На основании полученных результатов, представленных в диссертационной работе, установлены практически важные корреляции между условиями получения многофункциональных слоёв, химическим составом, морфологией, их физико-химическими свойствами. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие современной физической химии, в ее практическое применение для направленного формирования заданных свойств поверхности изделий.

В целом полученные результаты обладают достаточной новизной и несомненной практической значимостью. Достоверность результатов работы обеспечена применением комплекса современного оборудования и апробированных методик, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке экспериментальных данных, а также непротиворечивостью с результатами известных работ других авторов. Диссертантом сделаны обоснованные выводы из полученных результатов и предложены адекватные модели, в достаточной мере объясняющие полученные экспериментальные результаты.

Заключение написано ясным языком и хорошо отражает результаты проделанной работы.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Дискуссионным является употребление термина «покрытие» к слоям, полученным методом плазменно-электролитического оксидирования, хотя этот термин и применяется широко в литературе, в том числе западной. Поскольку основной эффект при ПЭО достигается не за счет нанесения нового материала на существующую поверхность (как, например, при гальваническом осаждении или газопламенном/газоплазменном/ионно-вакуумном напылении), а за счет модификации материала подложки путем его окисления и воздействия на него микроплазменных разрядов, корректнее употреблять термин «оксидный слой» и, в случае добавления наночастиц или полимеров, «модифицированный оксидный слой».
2. В тексте диссертации не приводится обоснование выбора определенной дисперсности применяемых нанопорошков. Указан только средний размер частиц, однако не представлены распределения частиц по размерам, что при равном среднем размере может существенно влиять на результат как по фазовому составу, так и по эксплуатационным

характеристикам. Непонятно, что из себя представляет композит на основе оксида циркония и кремния  $ZrO_2/SiO_2$  (30/70 масс. %). То ли это смесь частиц  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  разной дисперсности, то ли это спеченные агломераты этих частиц.

3. В работе не хватает непосредственных подтверждений заполнения пор оксидных слоев полимерами.
4. Не исследованы другие способы нанесения полимерных покрытий на оксидные слои, полученные ПЭО. В том числе фрикционные способы плакирования.
5. «Метод испытаний на прочность адгезии покрытия» представляется не вполне корректным, так как при приклеивании оксидного слоя к стальному образцу слой будет изменяться за счет пропитки клеем. В результате на адгезию будет испытываться слой, фактически модифицированный пропиткой клеем. Кроме того, разрушение может происходить не по границе раздела «основа – оксидный слой», а по самому слою путем его расслоения. Тогда будет измерена не адгезия, а когезия. По крайней мере, для корректной интерпретации результатов это необходимо учитывать.
6. При испытаниях в режиме сухого трения образцы будут нагреваться, причем в зависимости от твердости и шероховатости поверхности по-разному. Этот фактор необходимо учитывать. На мой взгляд более правильно для сравнительных испытаний использовать трение с введением в зону трения смазочно-охлаждающей жидкости с постоянной температурой.
7. Непонятна обоснованность применения выбранного режима обработки методом ПЭО и применения ультрадисперсного политетрафторэтилена для магниевых имплантов. Кроме того, представляется интересным сравнить результаты сращивания перелома кости с применением магниевого импланта без оксидного слоя с магниевым имплантом с оксидным слоем, сформированным ПЭО.

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертация Д.В. Машталяра является законченной масштабной научной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, решена научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение для развития страны в таких отраслях как судоремонт, авиастроение и медицина. Диссертация выполнена автором на высоком научном уровне и соответствует п. 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.

Основные результаты доложены на международных и всероссийских научных и научно-технических конференциях, опубликованы в реферируемых российских и высокорейтинговых международных научных журналах, защищены патентами РФ. Представленные в работе результаты обладают научной новизной и достоверностью, выводы обоснованы. Ключевой личный вклад автора в данную работу не вызывает сомнений. Автореферат и публикации автора полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация Д.В. Машталяра «Композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах, полученные с использованием электрохимической обработки и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов: состав и свойства» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор, Машталяр Дмитрий Валерьевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук  
(01.04.07 - Физика конденсированного состояния)  
профессор,  
ректор Тольяттинского  
государственного университета

Адрес: 445020 г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
Телефон: 8482 53-94-44  
E-mail: office@tltsu.ru

Подпись Криштал М.М.  заверяю,  
ученый секретарь

> М. М. Криштал  
18.09.2020

Т.И.Адаевская