

«УТВЕРЖДАЮ»

директор, д.х.н. М.В. Кузнецов

21 сентября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 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

Сочетание высокой удельной прочности и жаропрочности является основой широкого использования магниевых и титановых сплавов в авиационной и аэрокосмической промышленности, где снижение веса при сохранении термо-механических характеристик имеет особое, порой первостепенное значение. Не столь масштабными в объемах, но не менее важными являются приложения в биомедицинских технологиях. Однако применение данных материалов сдерживается низкой коррозионной стойкостью, высокой электрохимической активностью и недостаточной износостойкостью. Одним из подходов к преодолению этих недостатков является использование защитных покрытий. Среди современных эффективных методов поверхностной модификации вентильных металлов и сплавов можно выделить плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). Применение данного метода открывает возможности получения поверхностных продуктов окислительного процесса, позволяющих существенно повысить

коррозионную стойкость, износостойкость и термостабильность. Дополнительные аспекты развития технологии связаны с разработкой специальных электролитических сред для управления составом и структурой покрытия, образующегося в процессе ПЭО, и функционализацией покрытий в процессах постобработки.

Значимость. 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» посвящена развитию нового научного направления, объединяющего поверхностную модификацию свойств металлов и сплавов путем сочетания метода ПЭО в электролитических дисперсных системах с обработкой в неорганических и фторполимерных суспензиях. Особое внимание в диссертации уделено разработке физико-химических основ формирования композиционных покрытий с применением электролитических систем, содержащих субмикронные частицы неорганических (ZrO_2 , SiO_2 , TiN , ZrO_2/SiO_2) и фторорганических материалов (ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ)), а также растворы олигомеризованного тетрафторэтилена (ТФЭ) и фторпарафинов. Развитые автором представления о механизмах формирования композиционных полимерсодержащих покрытий использованы для получения биоактивных/биорезорбируемых имплантатов, а также при разработке подходов к восстановлению защитных свойств, поврежденных в процессе эксплуатации покрытий на изделиях из титана. С использованием современного оборудования проведен всесторонний анализ получаемых композиционных покрытий, определено влияние используемых частиц и дисперсий на морфологические, электрохимические, механические и гидрофобные свойства, выявлены оптимальные составы электролитов и режимы формирования поверхностных слоев.

Научная значимость исследования заключается в расширении теоретических представлений о возможностях модификации поверхности с использованием метода ПЭО и сложных электролитических систем, содержащих дисперсную фазу, а также о взаимосвязи свойств покрытий с их строением, составом и морфологией.

Практическое значение работы заключается в создании на ее основе и практической реализации технологии формирования на титановых и магниевых сплавах новых типов защитных композиционных покрытий с включением наноразмерных материалов. Разработанная методология формирования композиционных полимерсодержащих покрытий использована для создания биоактивных/биорезорбируемых имплантатов. Развитые в диссертации способы модификации поверхности расширяют область применения титановых и магниевых сплавов, позволяют восстанавливать защитные свойства покрытий на титановых изделиях, нарушенные в процессе эксплуатации. Технология восстановления защитных покрытий на деталях и изделиях судового машиностроения, прошла испытания и внедрена на АО «Дальневосточный завод «Звезда».

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, соблюдением комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных экспериментов.

Структура диссертационной работы включает введение, шесть глав, заключение, список сокращений и обозначений, список литературы и три приложения. Диссертация изложена на 359 страницах машинописного текста,

содержит 89 таблиц и 168 рисунков. Список литературы включает 401 наименование.

Во введении излагается актуальность диссертации, степень разработанности темы исследований, сформулированы цель и задачи научных изысканий, объяснена теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных о влиянии наноразмерных включений на физико-химические и механические свойства композиционных покрытий на магниевых, алюминиевых и титановых сплавах. В конце главы автор отмечает, что одновременно с наличием значительного количества публикаций, посвященных проблеме модификации поверхности магниевых и титановых сплавов, крайне ограниченным является объем систематизированных результатов и обобщений по применению наноразмерных неорганических и фторорганических материалов с целью создания композиционных покрытий на этих металлах и их сплавах. Таким образом, представляется значимой разработка новых способов формирования защитных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с применением метода ПЭО при модификации электролита неорганическими субмикронными порошками неорганических и фторорганических соединений во взаимосвязи с морфологией, составом, физико-химическими и механическими свойствами получаемых защитных слоев.

Вторая глава содержит подробную характеристику используемых в диссертационной работе материалов, научного оборудования и методов исследований. Приведено развернутое описание способов формирования композиционных покрытий.

Третья глава посвящена исследованию влияния неорганических наночастиц ZrO_2 , SiO_2 , композита ZrO_2/SiO_2 и TiN на свойства ПЭО-слоев на магниевом сплаве МА8. Автор последовательно изучает воздействие ультразвуковой обработки, поверхностно-активных веществ и величины pH на гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц в электролитах, используемых для процесса ПЭО. Покрытия, полученные в таких электролитах, подвергались комплексному анализу с использованием таких методов как сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, потенциодинамическая поляризация и электрохимическая импедансная спектроскопия, скретч-тестирование, микротвердометрия и трибометрия. На основе полученных данных были определены закономерности влияния наночастиц на характеристики композиционных покрытий и определены оптимальные, с точки зрения достижения наибольших антикоррозионных и механических свойств, концентрации наноматериалов в электролитах.

Во четвертой главе систематизирован экспериментальный материал по формированию композиционных покрытий с использованием фторорганических материалов. В качестве модификатора ПЭО-слоя использовались три вида фторполимеров, включая ультрадисперсный политетрафторэтилен, олигомеры тетрафторэтилена и фторпарафины. Автором представлены различные способы нанесения фторорганических материалов: электрофоретическое осаждение, окунание, распыление и центрифугирование. Результаты исследований, проведенных автором, показывают, что композиционные полимерсодержащие поверхностные слои обладают повышенными антикоррозионными, антифрикционными и гидрофобными характеристиками, что существенно расширяет область практического использования магниевых сплавов.

Пятая глава посвящена развитию новых подходов к созданию материалов для имплантационной хирургии, в частности, биорезорбируемых и персонализированных имплантатов. Представленные в первых трех разделах главы экспериментальные данные показывают высокую биологическую активность, биосовместимость и низкую скорость растворения магниевых имплантатов с покрытиями в физиологических растворах. Продемонстрирована возможность повышения биологической активности титановых имплантатов, полученных методом 3D печати за счет формирования на их поверхности кальций-фосфатных покрытий. В последнем разделе главы показана возможность использования пор поверхностной части ПЭО-слоя имплантата для заполнения и транспортировки лекарственных препаратов в область травмы. Разработанные подходы поверхностной обработки сплавов создают реальную перспективу создания биоактивных/биodeградируемых имплантационных материалов, позволяющих вывести имплантационную хирургию на качественно новый уровень.

В шестой главе исследуются свойства композиционных полимерсодержащих покрытий, полученных с использованием ультрадисперсного политетрафторэтилена, на бывших в эксплуатации изделиях из технически чистого титана VT1-0 и титановых сплавов 19 и 3М. Оптимизирован режим плазменного электролитического оксидирования, позволяющий сформировать покрытие на поверхности титанового сплава с термическим оксидом, целостность которого была ранее нарушена. Исследовано влияние последующего формирования на базовом ПЭО-слое композиционных фторполимерсодержащих покрытий на морфологические, электрохимические и механические свойства обрабатываемого титана. Определены оптимальные условия, позволяющие не только восстанавливать, но и улучшать защитные свойства покрытий. Использование разработанной

технологии для продления срока эксплуатации дорогостоящих элементов судовых энергетических установок, помимо сокращения времени ремонтного цикла, сопровождается значительным экономическим эффектом.

В приложениях представлены:

1. Сводная таблица коррозионных характеристик, износостойкости и гидрофобности всех композиционных покрытий, представленных в диссертации. Приведённая таблица позволяет быстро провести сравнительный экспресс-анализ параметров покрытий.
2. Акт внедрения на АО «Дальневосточный завод «Звезда» технологии восстановления защитных свойств покрытий на выведенных из эксплуатации деталях и изделиях судового машиностроения из титановых сплавов.
3. Благодарственное письмо от Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем морских технологий Дальневосточного отделения Российской академии наук. В данном письме отмечается, что композиционные полимерсодержащие покрытия на титановых деталях глубоководных автономных необитаемых подводных аппаратов (АНПА) приводят к снижению гальванической коррозии алюминиевых деталей, что позволяет продлить срок надежной эксплуатации АНПА.

Научная новизна

Научная новизна исследования заключается в теоретической и практической разработке нового научного направления в области создания коррозионностойких и антифрикционных композиционных покрытий на магниевых и титановых сплавах с использованием метода плазменного электролитического оксидирования в электролитах, модифицированных добавками субмикронных неорганических материалов, в сочетании с постобработкой в суспензиях и растворах ультрадисперсного

политетрафторэтилена, олигомеров ТФЭ и фторпарафинов. При разработке направления обоснована взаимосвязь состава, морфологии и свойств получаемых покрытий, установлены и получили научное объяснение причины, обуславливающие низкую смачиваемость, износостойкость и высокие антикоррозионные свойства исследуемых покрытий. Предложены новые подходы по формированию композиционных покрытий на магниевых имплантатах, позволяющие приблизить практическое использования магниевых сплавов в имплантационной хирургии. Разработан и обоснован уникальный способ восстановления с использованием метода ПЭО и фторполимерных дисперсий защитных свойств покрытий на бывших в эксплуатации деталях и изделиях из титановых сплавов.

Замечания к работе

1. Нанесение УПТФЭ осуществляется тремя различными способами, а растворов теломеризованого ТФЭ только одним – окунанием. Существует ли возможность нанесения растворов теломеризованого ТФЭ другими способами? Может ли быть реализован способ формирования полимерсодержащего слоя путем сочетания нанесения УПТФЭ и теломерных растворов.
2. В работе отсутствует информация о характеристиках МДО-покрытий, полученных согласно п. 4.3.7. РД5.АЕИШ.2429-2006 (ремонтные работы титановых сплавов, подвергающих ранее защитному оксидированию). Сравнительный анализ характеристик покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования с последующей модификацией поверхности УПТФЭ и МДО-покрытий позволил бы оценить все преимущества и недостатки композиционных покрытий по сравнению МДО-слоями.

3. Хорошо известно, что толщина (d) оксидной пленки при потенциалах (E) вблизи напряжения пробоя ($E_{пр}$) в однородных электролитах увеличивается экспоненциально, как $d = d_{пр} \exp[k(E - E_{пр})]$, где k – коэффициент, зависящий от природы электролита [П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков, Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 185 с.]. Представляется, что формулировка подобных соотношений для определения толщины и состава покрытия при использовании суспензионных электролитов будет полезна дальнейшего развития метода.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной ценности работы.

Заключение

Диссертационная работа Д.В. Машталяр «Композиционные покрытия на магниевых и титановых сплавах, полученные с использованием электрохимической обработки и наноразмерных неорганических и фторорганических материалов: состав и свойства» является завершенным научным трудом, выполненном на высоком экспериментальном уровне. Диссертация написана ясным литературным языком и содержит всю необходимую информацию для восприятия смысла работы.

По материалам диссертации опубликовано 3 монографии, 30 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, 17 материалов международных конференций, получено 5 патентов РФ на изобретение, что соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

Полученные результаты могут быть использованы специалистами, работающими в области физической химии, электрохимии, защиты материалов, и рекомендованы к использованию в организациях и научных центрах, занимающихся разработкой и внедрением методов защиты металлов и сплавов, таких как Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Московский институт стали и сплавов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ЦНИИ КМ «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт», Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток). Результаты работы могут быть рекомендованы также для включения в учебные курсы, посвященные способам защиты металлов и сплавов от внешнего воздействия, в МГУ им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах и химический факультет – спецкурсы кафедры химической технологии и новых материалов), кафедры наноматериалов и нанотехнологий Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН–ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедры физических проблем материаловедения НИЯУ МИФИ, кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ МИСИС.

Таким образом, диссертационная работа Дмитрия Валерьевича Машталяра является научно-квалифицированной работой, в которой на основании выполненных автором исследований установлена взаимосвязь между условиями получения и физико-химическими, механическими и биологическими свойствами композиционных покрытий. Представленные результаты имеют важное значение для практической реализации

качественно новых технологических процессов модификации поверхности вентильных металлов. Диссертация отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор – Дмитрий Валерьевич Машталяр, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании отдела оксидных систем 31 августа 2020 г., протокол № 2.

Зав. отделом оксидных систем Виктор Леонидович Кожевников
д.х.н. (специальность 02.00.21 – химия твердого тела) 15.09.2020 г.
профессор, академик РАН

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
т. (343) 374 52 19; email: server@ihim.uran.ru