

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Медвецковой Варвары Михайловны

«Физико-технологические аспекты процессов формирования плазменно-электролитных функциональных покрытий на сплавах магния для медицинских изделий», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы диссертации

Развитие технологий изготовления и термической, термомеханической и поверхностной обработки цветных сплавов обусловило расширение областей их применения от узкоспециализированных аэрокосмической и ракетной до сфер потребительских товаров массового производства (потребительская электроника, товары народного потребления) и, в особенности, в медицинской отрасли.

Особенно значительным стал прогресс в области дизайна магниевых сплавов различных систем легирования и технологий их обработки, в частности, высокопрочных магниевых сплавов с редкоземельными элементами, с упрочняющей LPSO-фазой (Long Period Stacking Ordered phase) и особо легких магниевых сплавов системы Mg-Li-X, в том числе с добавками редкоземельных металлов. Отдельно стоит упомянуть феноменальные успехи последних лет в области разработки и внедрения биорезорбируемых магниевых сплавов медицинского назначения для применения в травматологии, ортопедических приложениях и челюстно-лицевой хирургии и стоматологии.

Однако также известно, что до настоящего момента не решены в полной мере задачи обеспечения необходимых или заданных коррозионной стойкости (или скорости биорезорбции) и износостойкости магниевых сплавов различных систем легирования путем различной объемной термической или термомеханической обработки, что делает необходимым применение методов инженерии поверхности для достижения нужного комплекса объемных и поверхностных свойств материала в конкретных приложениях.

В связи с вышеизложенным, считаю, что диссертационное исследование Медвецковой В.М., направленное на научно-обоснованные разработку и оптимизацию технологических решений в области инженерии поверхности магниевых сплавов различных систем легирования (Mg-Zn-Ce –

МА20, Mg-Al-Zn-Mn – Ма2-1), в том числе, перспективных особо легких сплавов с добавкой редкоземельных элементов системы Mg-Li-Al-Ce-Y, методом плазменно-электролитического (микродугового) оксидирования (ПЭО или МДО) соответствует передовым трендам развития наук о материалах и технологий материалов, а потому, безусловно, является актуальным. Стоит упомянуть, что, несмотря на активное изучение метода ПЭО во всем мире, до настоящего момента применение технологии ПЭО в части магниевых сплавов, главным образом, отработано для сплавов системы Mg-Al-X (AZ/AM), в то время как специфика и феномены роста оксидных слоев (покрытий) на сплавах с редкоземельными элементами или сложными системами легирования изучены относительно слабо, что также свидетельствует об актуальности выбранного соискателем направления исследований.

Отдельно отмечу, что исследования соискателя соответствуют п.21а и 21в приоритетов «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» (Указ Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации»: «переход к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанной на применении интеллектуальных производственных решений, роботизированных и высокопроизводительных вычислительных систем, новых материалов и химических соединений [...]»; «переход к персонализированной, предиктивной и профилактической медицине, высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения [...]»; Указу Президента Российской Федерации от 18.06.2024 № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий» в части критических и сквозных технологий, п. 6 «Технологии разработки медицинских изделий нового поколения, включая биогибридные, бионические технологии и нейротехнологии.», п. 23. «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками», а также соответствуют Положениям Протокола №ВПК (НТС) – 27пр от 02.12.2011 о Стратегических направлениях развития материалов и технологий их обработки на период до 2030 года.)

Общая характеристика работы

Исследование Медвецковой В.М. направлено на научно-обоснованную разработку и оптимизацию технологических решений поверхностного

модифицирования магниевых сплавов методом плазменно-электролитического (микродугового) оксидирования в щелочно-силикатных и щелочно-силикатно-алюминатных электролитах для обеспечения их коррозионной и износостойкости, а также придания изделиям из них новых свойств, в частности, фотокаталитических.

Автором рассмотрено коррозионное поведение магниевых сплавов различных систем и при их различных термических обработках, в том числе некоторые аспекты и специфика коррозионного растрескивания под напряжением, а также некоторые способы поверхностной обработки магниевых сплавов, оказывающих влияние на их деградацию при воздействии коррозионной среды.

Более подробно соискателем рассмотрены новые высокоперспективные магниевые сплавы систем Mg-Li-X, особенности их фазового состава и структуры, отмечены их преимущества и недостатки, а также специфика дизайна микроструктуры таких сплавов и их поведение при внешнем воздействии. Также отмечено, что для ряда сверхлегких сплавов систем Mg-Li-X, в том числе с редкоземельными элементами в составе, до настоящего момента не разработано оптимальных и надежных режимов ПЭО, позволяющих получать покрытия со всеми необходимыми и достаточными свойствами, а кинетика и особенности механизмов роста оксидных покрытий на таких сплавах изучены сравнительно слабо, несмотря на высокую перспективность их применения в потребительском и других сегментах.

В ходе выполнения исследований соискателем были получены оксидные слои в различных режимах ПЭО и в различных электролитах, а также выполнены исследования с применением современных методов и оборудования, в частности: сканирующей электронной микроскопии (SEM/СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (EDX/РСМА), рентгенофазового (рентгенодифракционного, XRD/РФА) анализа, лазерной вспышки (LFA), потенциодинамической поляризацией, трибологических испытаний и других.

Отдельного упоминания заслуживает разработанная модель индуцированного фотокатализа и экспериментальная верификация возможности его реализации на базе оксидного покрытия, сформированного ПЭО на Mg-Li-X сплаве, что, бесспорно, свидетельствует о научной новизне проведенных исследований.

Научная новизна работы

Считаю, что диссертационная работа Медвецковой В.М. обладает научной новизной, главным образом, заключающейся в исследовании процесса и механизма фотокатализа на нанокристаллических оксидных покрытиях, сформированных ПЭО на магниевом сплаве. Подход, оценки и описания процесса фотокатализа на наноразмерных кристаллитах MgO, основанные на генерации экситонов Френкеля и резонансных явлениях в наночастицах (в роли которых рассматриваются наноразмерные кристаллиты оксидного покрытия), является новым и оригинальным.

Разработанная модель индуцированного фотокатализа, безусловно, заслуживает высоких положительных оценок и рекомендаций в развитии полученных данных применительно к другим покрытиям (другого фазового состава) и для других сплавов.

Практическая значимость

Практической ценностью обладают разработанные электротехнические режимы проведения ПЭО на промышленных магниевых сплавах (Ма2-1 и МА20) и, в особенности, на экспериментальном особо легком сплаве Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0,3Y, а также оптимизированные составы электролитов для обработки этих сплавов.

Также практической полезностью обладает предложенный критерий бездефектной обработки сплава, позволяющий рационально подходить к вопросу предельной длительности обработки магниевых сплавов методом ПЭО.

О практической полезности полученных результатов свидетельствуют также Акт опробования опытных медицинских изделий для маломобильных граждан (стулья-коляски для передвижения) из Госпиталя для ветеранов войн №2 Департамента здравоохранения города Москвы (ГБУЗ «ГВВ№2 ДЗМ»), изготовленных из магниевых сплавов Ма2-1 и модифицированного методом ПЭО, с положительными отзывами об оных.

Также о практической полезности исследования свидетельствуют и результаты сравнительных испытаний криоаппликаторов заливного типа для аппарата «КМ-01»й, проведенных в ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного исследовательского оборудования и аттестованных средств

измерений в ходе проведения исследований, а также выполнением измерений в соответствии с принятыми стандартами.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на ряд положительных аспектов диссертации Медвецковой В.М., тем не менее, следует отметить некоторые недостатки работы и сделать следующие замечания:

1. В работе присутствуют значительное число огрехов стилистического и грамматического характера, неточности формулировок и просто опечатки. Например: в разделе 1.2, стр. 14–17 отсутствуют ссылки на литературные источники; в разделе 1.6., стр. 27 утверждается, что ПЭО-покрытие увеличивает микротвердость сплава; в разделе 2.8 допущена ошибка в наименовании марки дифрактометра; в Главе 2 содержится избыточная информация при описании приборов, принципов их работы и элементов управления, при этом неясны план и факторы эксперимента, количество использованных образцов, кратность выполнения измерений; в разделах 3.1.1 и 3.1.2 сплавы Ма2-1 и МА20 ошибочно названы алюминиевыми; в разделе 3.3 наличествуют опечатки при именовании состава электролита; на стр. 97-98 работы нет акцентированного разделения данных EDS/EDX и XRD анализов; в тексте автореферата (стр. 10, рис. 3) смешаны термины температуропроводность и теплопроводность.

2. Методика измерения пористости, представленная в разделе 2.3 диссертационной работы, не является стандартной и ее следовало верифицировать стандартными методами: потенциодинамической поляризации (см. Eq. (24) в <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735>), или при помощи SEM/HRSEM (см. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.05.001>), или при помощи ртутной порометрии, или гелиевой пикнометрии.

3. Несмотря на присутствие части экспозиционных данных по проводимым измерениями в соответствующих разделах Главы 3, следовало в методической Главе 2 для каждого из выбранных методов исследований и применяемого оборудования привести детальные режимы проведения измерений и получения экспериментальных данных.

4. Из раздела 3.1.3 неясно, что именно подразумевается под обозначением сплава Mg-8Li-1Al-0,6Ce-0,3Y – в чем указано содержание элементов системы легирования, масс. % или ат. %? Также в работе не приведено подробное объяснение роли β -фазы раствора на основе,

преимущественно, лития для сплава Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y и ее влияния на процесс ПЭО. Также нет аргументации, почему из выбранных трех магниевых сплавов основной акцент исследований сделан на сплаве Mg-8Li-1Al-0.6Ce-0.3Y? Подобное решение должно быть технически обосновано.

5. При построении температурных зависимостей рекомендуется придерживаться системы СИ и температуру приводить в Кельвинах во избежание проблем с аппроксимациями при отрицательных температурах по шкале Цельсия.

6. Соискателем в ходе экспериментов получено два экстремума (максимума) продолжительности «бездефектной» обработки методом ПЭО сплава МА20 (стр. 90–91, рис. 38 и табл. 8), однако никаких пояснений о физической природе данных максимумов в работе не приведено. Необходимо пояснить, в чем физическая причина двух данных максимумов, чем они обусловлены и почему они не наблюдались в аналогичных условиях для сплава Ма2-1.

7. Касательно рис. 41: во-первых, это снимки с оптического или конфокального лазерного сканирующего микроскопа, а не СЭМ/SEM-изображения (как на рис. 40). Во-вторых, из подрисуночной подписи рис. 41 неясно, чем отличаются рисунки а, б, в и г, что хотел ими показать соискатель и в каких режимах они получены, а поясняющие однозначные комментарии в тексте работы также отсутствуют. В-третьих, масштабные отрезки на снимках крайне плохо читаются, а выбор разных масштабов снимков никак не обоснован и неясно, как и для чего был сделан.

8. В разделе 4.2 соискатель приводит некоторые данные о процедуре трибологических испытаний, которые были бы более уместны в методическом разделе работы (Главе 2). При этом отсутствуют важные сведения: в каком режиме трения проводились испытания (сухое трение, капельная смазка, масляная ванна, масляный туман, или иное), какой именно материал индентора и почему был выбран, каков путь трения и т.д. Также показан явный положительный эффект от нанесения оксидного покрытия на магниевый сплав и заключающийся в повышении износостойкости в 3–5 раз относительно неоксидированного сплава, однако численные данные величин износа и их разброс на рисунках не приведены.

9. В разделе 5.2 автором приводятся наиболее оптимальные («наиболее рациональные»), по его мнению, режимы обработки конкретных магниевых

сплавов с указанием точных значений токовых параметров для реализации метода ПЭО, однако не приводятся требования к точности регулирования процесса ПЭО и диапазоны допустимых отклонений этих параметров от заданных и не приводящих при этом к снижению качества и свойств формируемых покрытий.

10. В разделе 5.4 следовало бы привести ссылки на соответствующие Приложения, свидетельствующие о достигнутых технических эффектах при изготовлении опытных образцов изделий на базе разработанных соискателем технических предложений по обработке магниевых сплавов.

Тем не менее, несмотря на перечисленные выше недостатки и неточности, считаю возможным резюмировать, что, в целом, они не снижают научной значимости и практической ценности диссертационной работы.

Диссертационная работа Медвецковой В.М. выполнена на современном научно-техническом и экспериментальном уровне, с применением передовых техник и исследовательского оборудования, а полученные результаты оригинальны и перспективны.

Заключение

В целом, представленная диссертация выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые экспериментальные результаты, физически обоснованная аналитическая модель и результаты моделирования процесса индуцированного фотокатализа на нанокристаллическом оксидном покрытии, а также приведены обоснованные технические и технологические решения и режимы в области плазменно-электролитического оксидирования магниевых сплавов различных систем легирования для обеспечения наилучшего комплекса характеристик формируемых оксидных покрытий.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 16 научно-технических конференциях, опубликованы в 24 научных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, включённых в международные системы цитирования.

Тексты диссертации и автореферата согласованы и не противоречат друг другу, хорошо отражают суть проведенных экспериментов и в полной мере представляют полученные результаты. Опубликованные соискателем в

соавторстве работы в рецензируемых научных изданиях также отражают содержание диссертации и автореферата диссертации.

Считаю, что по научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённом Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Медвецкова Варвара Михайловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Официальный оппонент, кандидат технических наук, начальник лаборатории структурно-фазового анализа, НИИ прогрессивных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Полунин Антон Викторович

Подпись Полунина Антона Викторовича удостоверяю



(должность)

(Ф.И.О.)

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Тел.: +7-927-7-86-35-65

E-mail: anpol86@gmail.com; a.v.polunin@tltsu.ru

Адрес организации: 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14