

## Отзыв

на автореферат диссертации «Гетерогенность, электрохимические и защитные свойства покрытий, формируемых на магниевых сплавах методом ПЭО», представленную Гнеденковым А.С. на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Опережающая скорость современного развития науки и техники предъявляет высокие требования к материалам, которые должны отвечать широкому спектру функциональных свойств, иногда трудно совместимых для конкретного его применения в различных технических устройствах и технологическом оборудовании. Определённым выходом из подобных ситуаций является целевое формирование многофункциональных покрытий различного назначения на уже известных сплавах, по объёмным свойствам отвечающих возможному их применению, но по ряду других характеристик, не дотягивающих в полной мере до реализации технической идеи. Чаще всего необходимо увеличивать срок службы (защита от коррозии вследствие окисления) и улучшать механические (твёрдость, износостойкость и др.) качества изделия.

Диссертант, используя современные локальные сканирующие электрохимические методы (LEIS, SVET, SIET) исследования поверхности образцов сплавов (МА8 и ВМД10), выдержанных в одинаковой коррозионной среде, экспериментально показал различия в распределении потенциалов между анодными ( $\alpha$ -Mg, матрица сплава) и катодными (интерметаллические соединения, например,  $Mg_9Ce$ ,  $Mn_xFe_y$ , присутствующие в сплавах) участками и по геометрическим очертаниям линий, равных разностей потенциалов и по абсолютным их значениям. Она в случае сплава ВМД10 практически на порядок больше, чем для сплава МА8, 1230 и 90 мкВ, соответственно. Интересно, что и величины скоростей коррозии сплавов отличаются на порядок. Подобные измерения были выполнены для различных времен выдержек сплавов в коррозионной среде, что наглядно демонстрирует динамику развития коррозионного разрушения и деградации сплавов. Разность потенциалов возникает между кристаллами интерметаллических соединений магния с более электроположительными металлами, потенциал которых несколько положительнее, чем для индивидуального магния.

Автором решена важная техническая проблема по значительному снижению скорости коррозии (на порядки величин) легких, достаточно прочных сплавов на основе магния (МА8 и ВМД10) нанесением на них антикоррозионного покрытия из ультрадисперсного политетрафторэтилена на ПЭО-слой. Так, скорости коррозии сплавов МА8 и ВМД10 уменьшились с 0.64 до 0.05 и с 2.10 до 0.93 мм/год, соответственно.

Интересные результаты получены по исследованию процессов коррозии методами LEIS и SVET образцов МА8 с покрытием и нанесенным механическим дефектом до помещения их в коррозионную среду и после их погружения в нее на определенное время. Результаты представлены в виде 3D эффектных изображений разностей потенциалов, которые наглядно демонстрируют большие размеры распространения во всех направлениях коррозионных повреждений. Сделан важный вывод о том, что инициация коррозионных разрушений и их наибольшая скорость реализуется на границе сплав – покрытие.

Установлен факт увеличения микротвердости ПЭО-покрытия, методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и РФА показано, что это обусловлено образованием ортосиликата магния и появлением аморфизированного слоя на поверхности сплава в процессе нанесения ПЭО-покрытия. При этом улучшаются и антифрикционные свойства поверхности сплавов магния.

Наиболее значимым практическим достижением диссертанта является разработка способа формирования «самозалечивающихся» композитных покрытий сплавов магния, а теоретическим вкладом - достаточно логичная и ясная трактовка механизма процесса «залечивания» образовавшихся участков коррозионных повреждений.

Автором предложено обрабатывать ПЭО-покрытие ингибитором коррозии 8-оксихинолином (8-НҚ), растворимость которого увеличивается с возрастанием рН коррозионной среды, и он вступает во взаимодействие с растворенными ионами  $Mg^{2+}$ , образуя прочный комплекс состава  $Mg(8-НҚ)_2$ , который усиливает защитные свойства ПЭО-покрытия. Малорастворимый 8-оксихинолин, осажденный в порах и на поверхности покрытия, остается в таком состоянии и также увеличивает защитные свойства композитного покрытия. Такая ситуация сохраняется до тех пор пока ионы магния не начинают поступать в окружающую среду вследствие образовавшегося дефекта в покрытии по реакции  $Mg = Mg^{2+} + 2e^-$ . Автор экспериментально установил, что при этом в зоне появления ионов  $Mg^{2+}$  начинает возрастать рН по сравнению с не разрушенными участками. Это приводит к увеличению растворимости 8-оксихинолина, ускорению его взаимодействия с ионами  $Mg^{2+}$  и «залечиванию» образовавшихся коррозионных повреждений.

Показателем чрезвычайно эффективного дополнительного вклада в увеличение химической стойкости базового покрытия с применением ингибитора служит сопоставление экспериментально определенных плотностей тока между анодными и катодными участками образцов с базовым покрытием на сплавах магния и композитным ингибиторсодержащим покрытием. Так, образец с ПЭО покрытием, выдержанный в течение 2 ч в агрессивной среде с искусственным дефектом (царапиной с определенными размерами) и образец с ПЭО покрытием и обработанный ингибитором (выдержанный в аналогичных условиях течение 4 ч) имели плотности токов коррозии 100 и 3.2 мкА/см<sup>2</sup>, соответственно.

Материаловедение в современном обществе – одна из бурно развивающихся областей науки и техники и практически самая востребованная при становлении новых научных направлений и технологий в промышленности и производстве.

Поэтому считаю, что тема актуальна, поставленные цели и задачи обладают несомненной научной новизной, практической значимостью и имеют большое будущее с прикладной точки зрения.

Диссертантом выполнен огромный по объему экспериментальный материал в области физической химии, электрохимии и материаловедения с использованием самой современной (с высоким, микрондовым, уровнем разрешения) техники и профессионально освоенными тонкими, сложными и разнообразными методиками.

На основании четко и логически продуманно поставленных экспериментальных измерений автор реализовал идею «двухуровневой» антикоррозионной защиты сплавов, которую можно тиражировать: на другие сплавы – другая ситуация (например, другая коррозионная среда).

Предложены интересные механизмы процессов работы и антикоррозионной защиты как базовых ПЭО-покрытий (УПТЭФ), так и ингибиторсодержащих ПЭО-покрытий.

Это я рассматриваю, как важный и весомый вклад в физическую химию синтеза полифункциональных покрытий (в данном случае защитных антикоррозионных и механических). Научной новизной также является использование ингибитора, который выполняет одновременно две важные функции: увеличивает антикоррозионные свойства и способствует «самозалечиванию» повреждений, т.е. самовосстановлению свойств ингибиторсодержащих ПЭО-покрытий.

Наличие патента свидетельствует о большой практической значимости работы диссертанта, несомненной технической новизне.

Имеются два замечания.

Автор в качестве критерия, характеризующего защитные свойства покрытия, использует плотность тока между анодными и катодными участками корродирующего сплава с покрытием. Однако, в тексте автореферата он не приводит, как это делается и с достаточно высокой точностью.

Можно ли, владея представительным набором высокоточной приборной базой, определить достаточно точно на поверхности сплава изолинии (границы) равных величин разностей потенциалов и их возможное пространственное расположение?

Диссертационная работа Гнеденкова А.С. на тему «Гетерогенность, электрохимические и защитные свойства покрытий, формируемых на магниевых сплавах методом ПЭО», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842», а ее автор Гнеденков А. С заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник,  
доктор химических наук, профессор  
ФГБУН ИВТЭ УрО РАН,

  
Владимир Яковлевич Кудяков

Почтовый адрес: 620900, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, Институт  
высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
email: v.kudyakov@ivte.uran.ru

Подпись В.Я. Кудякова заверено,  
ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН

  
Анна Олеговна Кодинцева

10.12.2014 г.

