

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Осипенко Марии Александровны**
«Ингибирование коррозии растворимыми молибдатами и
перманганатами легированных литием сверхлегких сплавов магния»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертационная работа Осипенко Марии Александровны относится к области исследования механизмов и кинетики электрохимических и химических процессов растворения многокомпонентных сплавов металлов, а также формирования на их поверхности стабильных пассивирующих пленок, защищающих металлы от коррозии. Диссертация соответствует отрасли «химические науки», специальности 02.00.04 – физическая химия. (паспорт специальности: 2. Химическая кинетика: изучение факторов, определяющих скорость химических реакций, механизмы сложных химических процессов; ... формирование активных центров на межфазных поверхностях и гетерогенные процессы с участием этих центров).

2. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа М.А. Осипенко посвящена ингибированию процессов коррозии сплавов магния с Al, Zn, Mn, Li. Такие сплавы позволяют создавать очень лёгкие конструкционные материалы, применяемые там, где важно уменьшить массу изделия при сохранении прочности, прежде всего в авиации, ракетно-космической технике, транспорте. Использование сверхлегких сплавов в машиностроении и аэрокосмической промышленности способствует не только снижению расхода материалов, потребляемых на этапе производства, но и уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду за счет сокращения расхода углеродсодержащего топлива в процессе эксплуатации изделий.

Актуальность диссертационной работы связана, в первую очередь, с необходимостью разработки эффективных методов ингибирования коррозии сплавов магния, особенно во влажной и солевой среде. Коррозионные проблемы – главная причина ограничения применения таких сплавов. Исходя из этого, исследование кинетики и механизмов коррозии и ингибирования коррозии литийсодержащих сплавов магния с

учетом особенностей их микроструктуры, фазового и элементного состава, а также электрохимических свойств, представляет собой важную задачу. В качестве ингибиторов коррозии М.А. Осипенко использовала растворимые соединения молибдена (VI) и марганца (VII), являющиеся альтернативой токсичным и канцерогенным хроматам (VI), эффективность которых показана для защиты от коррозии сплавов алюминия, но не исследована для сплавов магния.

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Установлено, что при увеличении концентрации лития в магнии происходит изменение фазового состава: на начальных этапах (до 12 ат. % лития) формируется твердый раствор замещения лития в магнии (α -фаза), наряду с которым при более высоких концентрациях лития образуется твердый раствор замещения магния в литии (β -фаза), а также различные интерметаллические фазы.

Исследован механизм коррозии сплава магния Mg–Al–Zn–Mn, в водно-солевых системах. Показано, что коррозионные процессы стимулируются градиентом потенциала, возникающим на границе раздела фаз «Mg матрица-интерметаллическая частица», распространяясь с течением времени по всей поверхности сплава. Для литий содержащих сплавов начальные стадии коррозионных разрушений связаны с селективным растворением Li из твердых растворов с магнием и литий содержащих интерметаллических частиц.

Использован метод многочастотной электрохимической импедансной спектроскопии для установления рабочего диапазона концентраций ингибиторов на основе молибдата натрия и перманганата калия, обеспечивающих высокий защитный эффект (более 90 %) сплавов.

Предложены механизмы ингибирования коррозии сплавов Mg–Al–Zn–Mn в растворах хлорида натрия растворимыми молибдатами и перманганатами, которые включают избирательную адсорбцию молибдат-(перманганат)-анионов на поверхности, восстановление оксо-анионов молибдена и марганца и формирование защитных пассивирующих слоев, включающих соединения ингибиторов переменной степени окисления Mo(IV)-Mo(V)-Mo(VI) или Mn(III)-Mn(IV). Установлено, что в водно-солевых средах процессу формирования защитных слоев сплавах магния предшествуют начальные стадии селективного растворения щелочного металла из твердых растворов и интерметаллических частиц.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов обеспечена благодаря корректному использованию широкого комплекса физико-химических и оптических методов исследования, а именно, сканирующей энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электросиловой микроскопии Кельвина, конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света, вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Выводы аргументированы, логически следуют из обобщения и анализа экспериментальных результатов. Результаты диссертационной работы опубликованы в изданиях, включенных в перечень ВАК Республики Беларусь и прошли апробацию на республиканских и международных научных конференциях.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Тематика выполненных в работе исследований соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности Республики Беларусь на 2021–2025 годы (Указ Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г. № 156), раздел 2 «Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства», подраздел «Химические технологии и производства, нефтехимия».

Научная значимость работы состоит в установлении зависимости фазового и элементного составов, электрохимических свойств магниевых сплавов от количественного содержания в них лития. Установлена роль участков поверхности сплавов, выступающих в роли локальных катодов и анодов, стимулирующих развитие коррозионных процессов в хлорид-содержащих водных растворах. Установлены механизмы ингибирования процессов коррозии литийсодержащих магниевых сплавов растворимыми соединениями молибдена (VI) и марганца (VII), использование которых обеспечивает достижение максимального защитного эффекта. Несомненная значимость результатов диссертации обусловлена также тем, что данная работа выполнена в рамках заданий государственной программы научных исследований «Механика, металлургия, диагностика в

машиностроении» 2021–2025 гг., подпрограмма «Гальванотехника», а также грантов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Практическая значимость полученных результатов заключается в установлении диапазона рабочих концентраций растворимых молибдатов и перманганатов, обеспечивающих эффективную ингибиторную защиту от коррозии сверхлегких сплавов магния, что позволяет повысить эффективность эксплуатации металлических изделий на их основе.

Экономическая и социальная значимость работы заключается в том, что использование перманганата калия и молибдата натрия в качестве эффективных ингибиторов коррозии позволяет существенно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и обеспечить безопасные условия труда за счет сокращения объемов токсичных и канцерогенных ингибиторов коррозии на основе соединений хрома(VI), применяемых в настоящее время.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные результаты работы полностью отражены в авторитетных научных журналах, представлены и обсуждены на республиканских и международных научных конференциях. Общее количество публикаций по теме диссертации составляет 19 научных работ, включая 6 статей в научных рецензируемых изданиях, соответствующих п. 19 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», 9 статей в сборниках материалов научных конференций, 3 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент Республики Беларусь на изобретение. Опубликованность результатов диссертационной работы в полной мере удовлетворяет требованиям ВАК.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь. Диссертационная работа и автореферат соискателя содержат все необходимые разделы, включая введение, список сокращений и обозначений, аналитический обзор литературы, описание методов исследований, результаты и их обсуждение, заключение, библиографический список, список публикаций соискателя, приложения, подтверждающие практическую значимость результатов диссертационной работы. Текст диссертации и автореферата изложен грамотно, ясным

научным языком. Структура и содержание автореферата полностью соответствуют диссертационной работе.

8. Замечания по диссертации

- 1) В обзоре литературы неудачно озаглавлен подраздел **1.3.1** («Эффект отрицательной разности», стр.27). В этом же подразделе достаточно поверхностно рассматривается ряд теорий, связанных с анодным растворением магния и выделением молекулярного водорода. Не ясно, на каких фактах они базируются и какой теории следует отдать предпочтение.
- 2) Подраздел 2.2.8.2 Электрохимическая импедансная спектроскопия (стр.47). В нем записано: «Использование метода мультимчастотной электрохимической импедансной спектроскопии в гальваностатическом режиме при $i_{DC} = 0$ позволяет снизить влияние нестационарности электрохимической системы на результаты измерений ее импеданса». Ошибочное утверждение. Гальваностатический режим связан с использованием постоянного тока. В данном случае ток равен нулю, т.е. система находится в условиях разомкнутой цепи. Следует критически относиться к экспериментам, в которых сравниваются спектры импеданса, полученные при потенциалах разомкнутой цепи. Это связано с тем, что спектр импеданса является функцией потенциала электрода. Если какой-то фактор повлиял на стационарный потенциал, получаются сразу две неразделимые причины различия спектров – сам фактор и вызванное им изменение потенциала.
- 3) Стр.49. «Для построения полученных спектров импеданса использовалось программный пакет «GNU Octave». Здесь некорректная форма цитирования результата чужого труда [128–130]. Авторы, работ [128–130] предоставляющие свои разработки для свободного использования научному сообществу, вправе за это получать хотя бы цитируемость их работы, а ссылка в такой форме никак не учитывается.
- 4) Подраздел 3.4 озаглавлен «Локальные электрохимические свойства сплавов AZ31-xLi» (стр.56). В данном разделе идет речь об измерении Вольта-потенциала, а электрохимические свойства не рассматриваются.
- 5) Стр.56. «Карты Вольта-потенциала не инвертировались, следовательно, участки с более электроположительными значениями потенциала (светлые участки) указывают на анодный характер

поверхности, а участки с более электроотрицательными значениями потенциала (темные участки) – на катодный».

О какой инвертации идет речь? Что означают термины «электроотрицательное и электроположительное значение потенциала», «анодный (катодный) характер поверхности»? Термин «электроотрицательность» имеет самостоятельное значение в химии (введен Л.Полингом) и не связан с электродным потенциалом.

6) Стр.58-59. «Результаты РФА, EDX-анализа, а также исследований локальных электрохимических свойств позволили установить, что магниевая матрица сплава AZ31 представляет собой твердый раствор замещения алюминия в магнии, а сплава AZ31-4Li – твердый раствор замещения лития в гексагональной плотноупакованной решетке магния (α -фаза)». Не приводятся конкретные экспериментальные результаты. Сразу делается вывод без доказательств.

7) Стр.64. «Индуктивный характер импеданса объясняется релаксацией адсорбированных на поверхности металла заряженных частиц интермедиатов продуктов коррозии, таких как $\text{Mg}(\text{OH})^+_{\text{але}}$ ». Катионов $\text{Mg}(\text{OH})^+$ не существует. Гидроксид магния – это вещество немолекулярного строения (неорганический полимер). Что означает термин «релаксация заряженных частиц»?

8) Стр.72 «Результаты элементного точечного EDX-анализа показали, что поверхностная пленка, формируемая на исследуемых образцах при контакте с 0,05 М NaCl, в основном представлена магнием, кислородом и углеродом (таблица 4.3)». В таблице 4.3 нет данных по углероду.

9) Уравнение 4.10 на стр.76 (растворение алюминия в водном растворе щелочи) записано с ошибками.

10) Стр. 77. «При этом имеет место нестационарная объемная диффузия основных компонентов сплава из твердого матричного раствора: более электроотрицательного лития из объема к поверхности, а более электроположительного магния – от поверхности вглубь фазы».

Магний является более электроотрицательным элементом, чем литий. Электроотрицательность по шкале Полинга для лития составляет 0,98, а для магния – 1,3.

11) Стр. 84 «Отсутствие заметных флуктуаций на зависимостях $E_{\text{рп}}-t$ в растворах, содержащих 150 мМ ингибитора, свидетельствует о переходе поверхности сплава в активно-пассивное состояние, которое

устанавливается на начальном этапе измерений». Что означает термин «активно-пассивное состояние»? Потенциал разомкнутой цепи определяется токами всех сопряженных реакций и не позволяет однозначно утверждать о пассивации поверхности.

12) Стр.104 «... образованием поликомплексных соединений молибдена (V, VI) переменного состава, известных как молибденовая синь [47, 173].» Молибденовые сини правильнее относить к изополиоксомолибдатам. Состав этих соединений более сложный, чем представлено формулой в уравнении 5.5.

Приведенные замечания не влияют на общую высокую оценку уровня диссертации.

9. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Диссертационная работа Осипенко М.А. «Ингибирование коррозии растворимыми молибдатами и перманганатами легированных литием сверхлегких сплавов магния» представляет собой законченное исследование и выполнена на высоком научном уровне. Автор работы, Осипенко Мария Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия за новые научно обоснованные экспериментальные результаты, включающие:

- выявление зависимости фазового состава и микроструктуры сверхлегких сплавов Mg–Al–Zn–Mn–Li от концентрации лития, а также характера распределения Вольта-потенциала на поверхности этих сплавов;
- экспериментальное обоснование использования карт распределения Вольта-потенциала для характеристики коррозионных свойств поверхности сплавов Mg–Al–Zn–Mn–Li и выявления природы интерметаллических частиц на их способность выступать в роли микрокатодов и микроанодов сопряженных электрохимических процессов;
- идентификацию фазового и химического состава защитных (пассивирующих) слоев, формируемых на сплавах Mg–Al–Zn–Mn–Li в растворах, содержащих ингибиторы коррозии (молибдат- и перманганат-анионы) в зависимости от количественного содержания лития в сплаве, состава коррозионной среды и продолжительности воздействия;
- обоснование механизмов ингибирования коррозии сплавов Mg–Al–Zn–Mn–Li молибдат- и перманганат-анионами в водных растворах

хлорида натрия при варьировании концентрации ингибитора в растворе и содержания лития в сплаве,

что позволило предложить новый тип эффективных ингибиторов коррозии сверхлегких сплавов магния, обеспечивающих достижение высокого защитного действия (свыше 90%) в нейтральных и щелочных хлорид-содержащих средах и в совокупности вносит существенный вклад в физическую химию металлов, их твердых растворов и интерметаллидов.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой физической химии и

электрохимии химического факультета

Белорусского государственного университета

доктор химических наук, профессор

26.05.2026



Е.А. Стрельцов

Я, Стрельцов Евгений Анатольевич, выражаю согласие на обработку персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя, размещение отзыва на сайте.

