

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Андрея Сергеевича Гнеденкова
«Гетерогенность, электрохимические и защитные свойства покрытий,
формируемых на магниевых сплавах методом ПЭО»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Представленная к защите диссертационная работа А. С. Гнеденкова посвящена интересной и актуальной проблеме в области защиты металлов и сплавов от коррозии. В представленных результатах исследования рассматриваются вопросы гетерогенности защитных покрытий на магниевых сплавах Mg–Mn–Ce (МА8, мас. %: 1,5 до 2,5 Mn; 0,15 до 0,35 Ce) и Mg–Zn–Zr–Y (ВМД10, мас. %: 0,8 Zn; 0,4 до 0,45 Zr; 6,8 до 7,4 Y; 0,75 Cd), сформированных методом плазменного электрохимического оксидирования (ПЭО), и влиянию гетерогенности поверхности на коррозионные свойства материалов.

Магниевые сплавы весьма привлекательны в качестве конструкционных материалов для автомобильной и аэрокосмической индустрии благодаря низкому удельному весу и высоким прочностным характеристикам. Однако для них характерны высокая коррозионная активность и низкая износостойкость, что существенно сужает область практического использования материалов на магниевой основе.

Один из способов улучшения коррозионных и механических характеристик изделий из магниевых сплавов является формирование на их поверхности защитных покрытий. Поэтому важной научно-практической задачей, решенной в представленной диссертации, являлось изучение электрохимического поведения магниевых сплавов в коррозионно-активных средах с целью разработки методов защиты их от коррозии. Актуальность этих исследований не вызывает сомнений.

Целью диссертации являлось изучение влияния химической, морфологической и структурной гетерогенности поверхностных слоев на электрохимические и механические характеристики покрытий, сформированных методом ПЭО на магниевых сплавах, и разработка способов получения композиционных защитных слоев с высоким коррозионным сопротивлением.

В результате были решены следующие задачи: установлена взаимосвязь между морфологией, гетерогенностью покрытий и их коррозионной устойчивостью в агрессивных средах; разработаны способы формирования защитных композиционных покрытий, значительно снижающих скорость коррозии магниевых сплавов.

Научная новизна исследования состоит в том, что с использованием локальных сканирующих электрохимических методов исследования поверхности в сочетании с традиционными методами оценки скорости коррозии впервые установлена и научно обоснована взаимосвязь между морфологической, химической гетерогенностью поверхностных слоев, формируемых методом ПЭО, и коррозионной активностью магниевых сплавов в агрессивных средах; применение политетрафторэтилена или ингибитора коррозии (8-оксихинолин) для заполнения пор покрытия позволило разработать способ формирования композиционных покрытий, обладающих высокими антикоррозионными свойствами.

Диссертация состоит из введения, где обосновывается актуальность, новизна и практическая значимость темы исследования, 5-ти глав и заключения. В главе 1 представлен подробный обзор литературы по коррозии магниевых сплавов и методам ее исследования. Сделан вывод, что несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию механизма и кинетики процесса коррозии магния, в литературе представлено мало работ по изучению взаимосвязи гетерогенности поверхностных и объемных слоев магниевых сплавов с интенсивностью коррозионных процессов. Редко используются локальные методы изучения защитных поверхностных слоев на микроуровне. Работ по изучению влияния гетерогенности ПЭО-слоев на механизм коррозионных процессов с использованием локальных сканирующих методов поверхности в литературе не обнаружено.

Глава 2 посвящена методам формирования защитных покрытий и методам исследования коррозионных процессов. Особое внимание уделено

принципам функционирования локальных методов исследования границы раздела электрод/раствор: локальная электрохимическая импедансная спектроскопия (LEIS), бесконтактная лазерная сканирующая профилометрия (OSP), метод сканирующего зонда Кельвина (SKP), метод сканирующего вибрирующего зонда (SVET/SVP), метод сканирующего ионоселективного зонда (SIET). Обсуждены также традиционные методы изучения коррозионных процессов (регистрация поляризационных кривых, импедансная спектроскопия, гравиметрия и др.).

В Главе 3 представлены результаты изучения коррозионной активности указанных выше сплавов магния в растворах хлорида натрия методом сканирующего вибрирующего зонда (SVET), который позволяет получить карту распределения потенциала по поверхности образца и определить локальные коррозионные повреждения. Показано, что коррозионная стойкость сплава МА8 выше, чем ВМД10. Возникновение и изменение во времени размера и геометрии зон электрохимической гетерогенности обусловлено присутствием в сплаве интерметаллических фаз (магний-церий, магний-марганец, магний-цирконий, цирконий-цинк и др.), обладающих более положительным потенциалом по отношению к магнию. Данные, полученные методом SVET хорошо согласуются с результатами и оптической микроскопии. Было установлено, что коррозионное разрушение в на поверхности сплавов магния МА8 и ВМД10 является гетерогенным процессом и определяется составом и структурой сплава. Ключевой фактор коррозионной активности исследуемых сплавов – возникновение микрогальванопар на поверхности образца. Более высокая коррозионная стойкость сплава МА8 по сравнению с ВМД10 обусловлена меньшим количеством в МА8 вторичных фаз, служащих катодами по отношению к основной матрице. Вторичные фазы в сплаве ВМД10 в коррозионно-активной среде имеют значительно более положительный потенциал по

отношению к α -фазе магния, способствующий ускорению коррозионного процесса.

В Главе 4 представлены интересные новые результаты изучения коррозионной активности сплавов магния с защитными покрытиями, полученные по методу ПЭО. Были использованы различные методы исследования (LEIS, SVET, оптическая микроскопия и бесконтактная лазерная сканирующая профилометрия для изучения поведения искусственно созданного дефекта, динамическая ультрамикротвердометрия, гравиметрия, волюмометрия, поляризационные кривые), проведено сопоставление полученных результатов.

Показано, что коррозионный процесс в дефектной зоне развивается преимущественно на границе раздела сплав магния/покрытие. Покрытия, полученные методом ПЭО, улучшают не только антикоррозионные свойства, но также и механические характеристики магниевых сплавов. ПЭО-слои обладают большей микротвердостью по сравнению с материалами подложки (в 2 раза для сплава ВМД10 и в 5 раз для сплава МА8). Увеличение микротвердости обусловлено образованием в процессе формирования в ПЭО-покрытии ортосиликата магния. Под ПЭО-покрытием методами LEIS и динамической ультрамикротвердометрии обнаружено наличие аморфизированного слоя сплава.

Нанесение на поверхность магниевых сплавов покрытий методом ПЭО улучшает их антикоррозионные свойства. Анализ поляризационных кривых для сплавов МА8 и ВМД10 свидетельствует об уменьшении коррозионной активности образцов с ПЭО-покрытием по сравнению с необработанными образцами (уменьшение тока коррозии и увеличение поляризационного сопротивления).

Для увеличения коррозионной стойкости была разработана методика формирования композиционных покрытий. На ПЭО-слой был нанесен ультрадисперсный политетрафторэтилен с последующей термической обработкой.

Были проведены коррозионные и трибологические испытания. Показано, что заполнение матрицы ПЭО-покрытия полимерным материалом (осаждение полимера в порах и на поверхности) позволяет существенно увеличить как антикоррозионные, так и антифрикционные (существенное увеличение сопротивления износу) свойства поверхности магниевых сплавов. Это значительно снижает вероятность коррозионного и механического повреждений защитного покрытия в процессе эксплуатации, а следовательно, повышает его надежность.

В Главе 5 представлены результаты изучения коррозионных свойств сплава МА8 с ПЭО покрытием, обработанным ингибитором коррозии 8-оксихинолином, который связывает в хелатный комплекс ионы магния, подавляя таким образом дальнейшее развитие коррозионного процесса.

На поверхности образца был создан искусственный дефект (царапина глубиной 20 мкм и шириной 250 мкм). В хлоридных растворах были зарегистрированы поляризационные кривые, получены интересные данные методами импедансной спектроскопии, SVET/SIET и OSP.

Показано, что ток свободной коррозии для самозалечивающегося покрытия с ингибитором на 3 порядка ниже, чем для образца без покрытия и почти в 4 раза ниже, чем для образца с ПЭО-покрытием.

Осажденный на поверхности ПЭО-покрытия 8-оксихинолин, малорастворимый в нейтральных средах, в порах ПЭО-покрытия также остается в исходном состоянии. Химическое взаимодействие 8-оксихинолина с ионами магния начинается при повреждении покрытия (появлении микродефектов) в результате коррозионного процесса. Увеличение pH в зоне дефекта интенсифицирует растворимость 8-HQ, тем самым обеспечивая его реакцию с ионами магния.

На начальном этапе коррозии образец с базовым ПЭО-покрытием разрушался более чем в 30 раз быстрее образца с композиционным ингибитор-содержащим покрытием.

В локальной анодной области искусственного дефекта происходит постепенная интенсификация коррозионных разрушений. Однако плотность тока

для композиционного ингибиторсодержащего покрытия после 7 суток выдержки в растворе хлорида натрия достигает лишь 12 мкА/см^2 , тогда как для образца с базовым ПЭО-покрытием с дефектом уже после 2 ч выдержки величина плотности тока составляет 100 мкА/см^2 (в 8 раз выше по сравнению с самозалечивающимся слоем).

Данный метод обеспечивает получение покрытия, способного к самовосстановлению при его эксплуатации в коррозионно-активной среде. Т.е. коррозионное воздействие среды непрерывно подавляется действием 8-оксихинолина, входящего в состав покрытия, обеспечивая низкую скорость коррозии на протяжении длительного срока эксплуатации сплава магния с композиционным покрытием.

В Заключении приведены основные выводы, сделанные на основании обобщения результатов исследования с использованием различных методов. В основном, они являются достаточно обоснованными.

Диссертация написана хорошим литературным языком, практически не содержит опечаток. Принципиальных возражений по трактовке экспериментальных данных не имеется. Однако следует сделать несколько замечаний.

При описании метода формирования ПЭО-покрытий в разделе 2.21 и автореферате написано: «Плазменно-электролитическую обработку поверхности магниевых сплавов проводили при заданных условиях: при анодной поляризации – потенциодинамический режим, равномерное повышение напряжения формирования покрытия от 30 до 300 В со скоростью развертки потенциала $0,40\text{--}0,45 \text{ В/с}$ при эффективной плотности тока $0,5\text{--}1,0 \text{ А/см}^2$; при катодной поляризации величина напряжения сохранялась постоянной (-30 В). Продолжительность периодов анодной и катодной поляризации была одинаковой – $0,02 \text{ с}$.» При такой скорости развертки изменение напряжения от 30 до 300 В занимает около 10 мин, а не

как 0.02 с. К сожалению, не обсуждаются процессы, протекающие при анодной и катодной обработке сплавов.

При описании трибологических испытаний в разделе 2.3.11 указано: «Скорость вращения составляла $v = 10$ мм/с, диаметр корундового шарика был равен 10 мм.» Скорость вращения обычно приводят в об/мин. В разделе 4.5 приведены результаты этих испытаний (Таблица 4.6). К сожалению, пояснения к таблице практически отсутствуют. Размерность нагрузки не указана. Хотя коэффициенты трения на сплаве с базовым ПЭО-покрытием и с покрытием ПЭО+УПТФЭ отличаются приблизительно в 3 раза, износ различается более чем на 3 порядка. Эти результаты должны быть обсуждены. В таблице приведены величины «Расстояние, м». Не вполне ясно, что это такое. Если это пробег корундового шарика, то почему для образца без покрытия и с базовым ПЭО-покрытием при одинаковом числе оборотов расстояния различны?

В выводах написано, что "изучена стадийность и механизм коррозионного процесса магниевых сплавов до и после обработки их методом ПЭО". Однако я не увидел результатов, на основании которых можно уверенно говорить об изученной стадийности процесса.

Замечания по автореферату.

В подписях к рис. 1 и 2 не указан состав водного раствора.

Не понятно, откуда взялся интерметаллид Mn_xFe_y в сплаве МА8 (стр. 8)?

Сделанные замечания не снижают значения работы, выполненной А.С. Гнеденковым, а носят скорее характер пожеланий. Изложенное позволяет сделать вывод, что диссертационная работа А.С. Гнеденкова является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года №

842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат достаточно полно отражает основные результаты диссертации. Эти результаты опубликованы в ряде статей (в том числе имеется 16 публикаций в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, один патент РФ) и доложены на российских и международных конференциях. Автор диссертации Гнеденков Андрей Сергеевич выполнил значительную по объему и значимую по своим результатам научную работу и заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией
ИФХЭ РАН

Алексей Иванович Данилов

Подпись А.И. Данилова заверяю.
ученый секретарь Института,
кандидат химических наук



Ираида Германовна Варшавская

почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
рабочий телефон: +7(495)955-44-56
e-mail: danilov@phychе.ac.ru