

ОТЗЫВ

официального оппонента Колмакова Алексея Георгиевича на диссертационную работу Гнеденкова Андрея Сергеевича «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Разработка физико-химических основ усовершенствованных способов создания антикоррозионной защиты изделий для различных отраслей промышленности является одной из важнейших задач современной фундаментальной и прикладной науки. Формирование эффективных защитных покрытий на сплавах алюминия и магния, исключаящих или снижающих их контакт агрессивной средой, позволит увеличить срок эксплуатации изделий из них и приведет к расширению сферы применения данных сплавов. Одним из перспективных методов получения покрытий на сплавах алюминия и магния в настоящее время является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), позволяющее формировать в водных электролитах на поверхности обрабатываемого материала слои, обладающие защитными свойствами и хорошей адгезией к подложке.

Для дальнейшего развития метода ПЭО, да и других методов создания защищающих от коррозии покрытий, необходимы исследования электрохимических, в частности коррозионных, процессов на мезо- и микроуровне.

В диссертационной работе А.С. Гнеденкова разработка эффективных способов нанесения композиционных покрытий на изделия из магниевых и алюминиевых сплавов (включая сварные соединения) была проведена во взаимосвязи с изучением локальными электрохимическими методами закономерностей и механизма коррозии исходной и модифицированной поверхности гетерогенных объектов. Такие методы исследования (метод сканирующего вибрирующего зонда и метод сканирующего ионоселективного электрода) позволяют получить информацию о влиянии локальных гетерогенных микро- и мезоразмерных включений и морфологических особенностей на интенсивность процессов, происходящих на границе раздела фаз.

Избранный А.С. Гнеденковым подход создает научную основу для разработки способов улучшения коррозионной и механической стойкости сплавов и позволяет обосновать выбор материалов, используемых для повышения надежности металлических конструкций, в частности, ингибиторов коррозии и полимеров, обеспечивающих комплексную защиту. Таким образом, данная диссертационная работа несомненно обладает актуальностью.

А.С. Гнеденков в своей работе расширил теоретические представления о коррозионных процессах на гетерогенных по составу и структуре алюминиевых и магниевых сплавах, рассмотрел механизм коррозионной деградации материала на микро- и мезоуровне в различных агрессивных средах, установил взаимосвязь гетерогенности материала по составу, строению и морфологии с локальными электрохимическими процессами, реализующимися на поверхности функциональных и конструкционных материалов из сплавов магния и алюминия. Полученные фундаментальные результаты позволили разработать покрытия на магниевых и алюминиевых сплавах, обеспечивающие надежную антикоррозионную защиту для их успешного применения в различных областях: авиастроении, автомобилестроении, ракетно-космической отрасли, морской технике, электронике, имплантационной хирургии. Исходя из этого научная и практическая значимость рассматриваемой работы является высокой.

Материал диссертации изложен на 352 страницах машинописного текста, содержит введение, 6 глав, заключение, список литературы из 530 наименований, список сокращений и условных обозначений.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель и поставлены задачи диссертационной работы, представлены ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературы, посвященный перспективам применения сплавов магния и алюминия в различных областях и существующим на сегодняшний день способам формирования композиционных покрытий на их поверхности. Подробно рассмотрено применение сканирующих электрохимических методов для установления влияния состава и свойств поверхностных слоев материала на его локальное электрохимическое поведение, изучены подходы к последующей модификации покрытий, полученных с использованием технологии плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). На основе анализа

литературы в конце главы сделан вывод о недостаточной изученности механизма физико-химических процессов, обуславливающих коррозионную активность материалов, во взаимосвязи с их морфологической структурой и гетерогенностью на микроуровне; приводится и обосновывается план исследований, направленных на достижение указанной цели.

Вторая глава содержит описание исследуемых объектов, применяемых методик и используемого в работе экспериментального оборудования. В главе представлены режимы формирования базовых и композиционных (ингибитор- и/или полимерсодержащих) покрытий на поверхности сплавов магния МА8, ВМД10, чистого магния, полученного по аддитивной технологии, сплава алюминия 1579 (включая его сварное соединение). Описаны методы изучения материалов и покрытий, включая определения их химического состава, структуры, электрохимических и механических свойств.

В третьей главе приведены результаты исследования коррозионных процессов на конструкционных магниевых сплавах, принадлежащих к двум системам: Mg–Mn–Se и Mg–Zn–Zr–Y. Установлена кинетика и гетерогенный механизм коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащей среде локальными и традиционными электрохимическими методами. Доказано влияние гетерогенности состава сплава на его локальное электрохимическое поведение. Предложен способ снижения электрохимической активности и увеличения износостойкости материала путем формирования защитных слоев методом ПЭО и последующей их обработки ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ).

В четвёртой главе разработан способ формирования на сплавах магния композиционных покрытий, проявляющих свойства самовосстановления, с помощью метода ПЭО и последующей импрегнации получаемого пористого слоя ингибитором коррозии. Установлено, что обработка ПЭО-слоя раствором 8-оксихинолина повышает антикоррозионные характеристики покрытия. Локальными сканирующими методами установлен и изучен механизм и закономерности процесса самозалечивания, заключающийся в активации в щелочной среде 8-оксихинолина с последующим хелатированием ионов магния. Предложен новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов посредством формирования полимерного слоя на содержащем ингибитор ПЭО-покрытии. В результате проведенных исследований диссертантом установлено, что полученное гибридное покрытие защищает сплав от разрушения в случае механического повреждения или деградации поверхностного слоя в агрессивной среде. Сформированные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия снижают

плотность тока коррозии магниевого сплава в 3 % растворе NaCl (максимальное снижение – пять порядков в сравнении с базовым ПЭО-слоем).

В пятой главе представлены результаты исследования механизма локальной коррозии магния и его сплавов в 0,83 % растворе NaCl и в среде МЕМ, предназначенной для культивирования клеток млекопитающих. С помощью локальных и традиционных электрохимических методов установлены различные тенденции развития процесса коррозии на магниевом сплаве МА8 в используемых средах. Показано, что образование частично защищающего сплав слоя магнийзамещенного гидроксиапатита ($\text{Ca}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_c(\text{OH})_d$) стабилизирует локальный pH электролита в диапазоне ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава в среде для культивирования клеток. Предложена модель механизма коррозии сплава магния МА8 в среде МЕМ, включающая три стадии формирования и разрушения поверхностной пленки. Разработаны физико-химические основы и методы формирования многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий на поверхности сплава магния МА8 и изготовленного по аддитивной технологии чистого магния. Разработанные покрытия снижают скорость деградации магниевых имплантатов и обеспечивают их контролируруемую резорбцию.

Шестая глава посвящена анализу коррозионного поведения сплава алюминия 1579 со сварным соединением в хлоридсодержащей среде. Локальными сканирующими электрохимическими методами установлено, что область сварного шва при контакте с агрессивной средой в большей степени подвержена процессу коррозии и интенсифицирует разрушение материала. Доказано существенное снижение коррозионной активности обработанного материала в растворе NaCl в результате формирования базового ПЭО-слоя и композиционного полимерсодержащего покрытия. Показано, что локальные сканирующие методы являются эффективными для изучения и сравнения коррозионного поведения образцов со сварным соединением с покрытием и без покрытия в хлоридсодержащих средах. Установлено влияние микроструктуры сварного соединения сплава 1579 на локальную коррозионную активность. Более высокая электрохимическая активность зоны термического влияния обусловлена образованием на границе рекристаллизованного зерна катодных и анодных фаз, инициирующих микрогальваническую коррозию за счет разницы в значениях потенциала коррозии.

Научная новизна работы связана с установлением соискателем механизма деградации конструкционных материалов на основе магния и

алюминия; определением взаимосвязи электрохимической активности металлов и сплавов с гетерогенностью по составу, микроструктурой и свойствами их поверхностных слоев; установлением закономерности локальных электрохимических процессов при гетерогенной коррозии функциональных материалов. В частности, впервые с использованием локальных сканирующих электрохимических методов изучен механизм гетерогенной коррозии магниевых сплавов МА8 и ВМД10 в различных средах на микроуровне; впервые установлены электрохимическая активность магниевого сплава МА8 и различие тенденций прохождения процесса коррозии на его поверхности в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ); впервые установлены коррозионное поведение, стадийность и механизм коррозии сварного соединения сплава алюминия 1579 в 0,5 М растворе NaCl.

Полученные результаты имеют значительное практическое значение. Они способствовали разработке физико-химических основ направленного формирования защитных антикоррозионных покрытий, расширяющих сферы практического использования изделий из магния и алюминия. Так А.С. Гнеденковым разработаны: способ формирования на поверхности магниевого сплава МА8 защитного антикоррозионного покрытия, обладающего функциями самовосстановления при его повреждении вследствие эксплуатации в агрессивной среде; способ формирования биоактивного многофункционального композиционного покрытия на биорезорбируемых магниевых сплавах и образце магния, полученном по технологии лазерной порошковой наплавки (что перспективно для изготовления персонализированных резорбируемых имплантатов); способ защиты сварного шва от коррозии с использованием базового ПЭО-слоя и композиционного покрытия. Получено три патента.

Достоверность результатов работы обеспечена применением комплекса современного оборудования, апробированных методик, взаимодополняющих физико-химических методов исследования и статистической обработки экспериментальных данных.

Текст диссертации качественный, структурирован должным образом и обладает внутренним единством. Сделанные по работе выводы достаточно обоснованы и логичны. В целом, можно отметить, что А.С. Гнеденков внес существенный вклад в развитие нового направления - физико-химические основы направленного формирования защитных антикоррозионных покрытий на сплавах магния и алюминия методом плазменного электролитического

оксидирования для расширения сферы практического использования изделий из них.

Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены на многочисленных всероссийских и международных научных и научно-технических конференциях. По результатам выполненных исследований опубликовано 40 печатных работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, в том числе 25 статей в рецензируемых рейтинговых российских и международных научных журналах, индексируемых в РИНЦ, WoS и/или Scopus. Представленный соискателем автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

По представленной диссертационной работе можно сделать **следующие замечания:**

1. В диссертации отсутствует информация о проведении долговременных коррозионных испытаний сплавов с ингибиторсодержащими покрытиями, в частности, не отражена продолжительность эффекта самозалечивания при выдержке образцов в агрессивной среде.
2. Не представлен анализ распределения элементов по толщине композиционных полимерсодержащих покрытий, содержащих ингибитор коррозии, что позволило бы определить распределение ингибитора по поверхности и в порах защитного покрытия.
3. Не подтверждено данными экспериментов предположенное соискателем образование в среде для культивирования клеток млекопитающих молочной и глюконовой кислот.

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы.

Диссертация А.С. Гнеденкова является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлено решение важной научной проблемы повышения эффективности использования конструкционных и функциональных материалов в таких областях, как авиация, машиностроение, судостроение и медицина. Полученные результаты имеют важное народно-хозяйственное значение. Работа выполнена автором на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 11 «Физико-химические основы химической технологии» паспорта научной специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация А.С. Гнеденкова «Механизм и закономерности локальных электрохимических процессов гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов» представляет собой целостное исследование, выполненное на актуальную тему, обладающее научной новизной и практической значимостью, которое соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года с изменениями от 21.04.2016 года № 335, а ее автор, Гнеденков Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Колмаков Алексей Георгиевич

член-корреспондент РАН, доктор технических наук

(05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов)

заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов,

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт металлургии и

материаловедения им. А.А. Байкова

Российской академии наук (ИМЕТ РАН),

Адрес: 119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ РАН

Телефон: +7 499 135-45-31

E-mail: imetranlab10@mail.ru, akolmakov@imet.ac.ru

/Колмаков Алексей Георгиевич/

16.12.2020 г.

Подпись Колмакова А.Г. удостоверяю

Зам. директора ИМЕТ РАН И.О. Банных