

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Батмановой Татьяны Викторовны «Особенности коррозионно-электрохимического поведения диффузионных интерметаллических покрытий в щелочных и нейтральных средах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Оцинкованные металлоконструкции находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в быту из-за хорошей стойкости цинка к атмосферной коррозии. Дополнительно стойкость цинковых покрытий повышается легированием переходным металлом: никелем или железом. В этом случае покрытия подвергаются избирательной коррозии, которая сопровождается существенным развитием поверхности и фазообразованием. Рост антропогенного воздействия на окружающую среду ведет к ужесточению условий эксплуатации покрытий. Соответственно, требования к механическим, антикоррозионным и декоративным свойствам материалов растут и возникает потребность в разработке новых покрытий, имеющих сложный химический и фазовый состав.

Механизм коррозии покрытий на основе цинка зачастую рассматривают аналогично чистому цинку, не учитывая селективного растворения и роли электроположительного компонента сплава. В связи с этим, исследование механизма коррозии подобных покрытий является актуальным и практически важным.

Селективное растворение многокомпонентных систем позволяет получать материалы с развитой и электрохимически активной поверхностью. В качестве таких материалов могут выступать интерметаллические цинковые покрытия. Установление механизма селективного растворения, а также физико-химические исследования продуктов растворения сплавов, позволяют гибко управлять процессом и получать материалы с заданными свойствами. На электролитную коррозию сплавов, как в нейтральных средах, так и атмосферную, оказывает влияние состав, морфология и структура поверхностных продуктов коррозии.

В связи с этим, диссертационная работа Батмановой Татьяны Викторовны, посвященная определению механизма коррозии диффузионных интерметаллических покрытий и установлению физико-химической природы продуктов коррозии в щелочных и нейтральных средах, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

Диссертационная работа Батмановой Т.В. изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 41 рисунок и 12 таблиц. Она состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 170 наименований, и приложений.

Во введении традиционно обоснована актуальность, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава – литературный обзор, в котором нашли отражение данные о коррозионно-электрохимическом поведении цинка в различных средах. Детально рассмотрен механизм коррозионного разрушения цинка в щелочных и нейтральных средах, объяснена устойчивость цинковых покрытий в атмосферных условиях. Рассмотрены способы получения покрытий железо-цинк и никель – цинк, а также их физико-химические свойства. Рассмотрены механизмы селективного растворения сплавов. Достаточно подробно проанализированы закономерности поведения железных и никелевых сплавов на основе цинка в щелочных и нейтральных средах. Приоритетное внимание уделено работам, в которых изучалось селективное растворение данных систем. Существенное внимание акцентируется на фазовом составе изучаемых систем железо-цинк и никель-цинк, отмечена роль сформированных на поверхности продуктов саморастворения на последующую коррозионную стойкость.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Описаны условия получения исследуемых систем. Подробно изложены методики физико-химических и электрохимических измерений.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные данные и их обсуждение. Рассмотрено коррозионно-электрохимическое поведение

диффузионных цинковых покрытий в щелочных средах; исследована морфология поверхности и определен состав продуктов коррозии, образующихся в растворе щелочи. Изучено коррозионное поведение диффузионных покрытий в нейтральных хлоридсодержащих электролитах. Проанализировано влияние толщины покрытий и их состава на скорость саморастворения диффузионных сплавов на основе цинка; представлено изменение потенциала коррозии и скоростей частных электродных реакций от времени выдержки покрытий в коррозионной среде. Подробно исследовано состояние поверхностного слоя после саморастворения сплавов и с помощью РФА, РФЭС и ИК- спектроскопии определен состав продуктов растворения, находящихся на поверхности образцов. Получены гальванодиффузионные покрытия на основе цинка и исследованы особенности их коррозионного поведения в нейтральных средах.

Краткая систематизация полученных результатов нашла отражение в корректно сформулированных выводах.

Научную новизну диссертационной работы Батмановой Т.В. определяют следующие основные моменты:

- получены антикоррозионные покрытия на основе γ -фазы никель-цинк сочетанием диффузионного цинкования и электроосаждения;
- показано, что при растворении покрытий FeZn и NiZn важную роль играют гальванические эффекты, а продуктами являются твердые растворы на основе железа или никеля, устойчивые в условиях свободной коррозии;
- обнаружено различие в фазовом составе продуктов коррозии покрытий FeZn и NiZn, показана роль химической природы электроположительно-го компонента в формировании гидроксосоединений цинка.

Полученные автором результаты расширяют представления о селективной коррозии сплавов на основе электроотрицательного компонента при образовании неравновесного коррозионного фазового слоя на поверхности

Практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. В первую очередь она состоит в определении коррозионного поведения при существенном и длительном разрушении диффузионных интерметалли-

ческих покрытий на основе цинка, а также в разработке гальванодиффузионных антикоррозионных покрытий, обладающих преимуществами покрытий железо-цинк и никель-цинк.

В качестве замечаний и дискуссии хотелось бы отметить следующее.

1. Автором проведена большая работа по сопоставлению скорости коррозии диффузионных покрытий Fe-Zn и Ni-Zn с близким содержанием электроотрицательного компонента в щелочных и нейтральных средах. При анализе преимущественное внимание сосредоточено на растворении покрытий и установлении состава анодных продуктов. К сожалению, в работе мало внимания уделено катодной реакции и возможным деполяризаторам коррозионного процесса в нейтральных и щелочных средах. В нейтральной среде рассматривается только кислородная деполяризация, но как тогда объяснить разную скорость коррозии покрытий?

2. Автором установлено, что в щелочных средах более коррозионно-стойким является покрытие железо-цинк, а в нейтральных реализуется обратное – более стойким является покрытие никель-цинк. Этот достаточно интересный результат не нашел отражения ни в обсуждении, ни в выводах. Примененный в работе комплекс физико-химических методов исследования, очевидно, вполне позволял восполнить этот пробел.

3. В ряде случаев наблюдается нелинейная зависимость скорости коррозии покрытий (например, железо-цинк, стр.72) от толщины. Автор не комментирует полученные данные, в чем причина данного явления?

4. Потенциалы коррозии, представленные в таблице 3.3 и на рисунке 3.13, существенно отличаются. Каковы причины отличия?

5. Достаточно серьезное внимание автор уделяет образованию в продуктах растворения разных комплексов цинка, никеля и железа, причем в случае соединений железа рассматривает только соли Fe^{3+} . Насколько обоснован отказ от соединений Fe^{2+} , ведь опыты проводились в герметично закрытых емкостях, растворимость кислорода не столь высока, а тратится

большая часть его на окисление цинка? Подтверждено ли отсутствие данных ионов инструментально или приблизительными расчетами?

6. Не совсем представляется обоснованной выбранная скорость сканирования потенциала (5 мВ/с) при снятии поляризационных кривых и выбор концентрации щелочи (2 и 5М, $\text{pH} > 13$) для исследования. Судя по диаграмме Пурбе обе концентрации NaOH отвечают одной области. Не указано, каким образом с поверхности покрытий удалялись продукты коррозии.

7. Не ясно, насколько хорошо воспроизводились получаемые автором результаты при гравиметрических и поляризационных измерениях. Данных о статистической обработке результатов в работе нет.

8. Предположение автора об образовании твердого раствора цинка по цементационному механизму несколько сомнительно вследствие отсутствия катионов положительного компонента в растворе.

9. В целом работа очень грамотно и логично изложена. Однако, встречаются неточности в применяемой терминологии или неудачные формулировки. Например: при описании поляризационных кривых (с ростом поляризации растет не коррозионный ток, а анодный); исследованы и обсуждаются в работе потенциалы коррозии (компромиссные или бестоковые), а не электродные потенциалы покрытий; разделение «истинного» и преимущественного растворения сплавов (и то, и другое является селективным); «электродные потенциалы измеряли с поверхности покрытий с продуктами коррозии и без них» - неудачно построенное предложение.

Следует отметить, что указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижают ценности и значимости диссертации.

Оценивая рассматриваемую диссертацию, необходимо отметить, что в ней поставлен и решен комплекс важных для практики задач. Научная новизна и практическая ценность работы несомненны. Они подтверждаются полученными автором экспериментальными данными и их обсуждением, постановкой и обоснованием используемых подходов, согласованностью с данными, полученными другими исследователями.

Диссертация является научно-квалификационной работой, выполнен-
ные Батмановой Т.В. исследования расширяют представления о селективной
коррозии сплавов на основе электроотрицательного компонента при образо-
вании неравновесного поверхностного фазового слоя.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13 и 14
Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлени-
ем Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в
действующей редакции).

Считаю, что автор диссертационной работы Батманова Татьяна Вик-
торовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (специальность 02.00.05 – электрохимия), доцент,
зав. кафедрой электрохимии
химического факультета

Южного федерального университета

344090, г. Ростов-на-Дону,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
химический факультет, ул. Зорге, 7.

Тел.: +7 (863) 218-40-00 доб. 11486 или +7 918 557 3024

e-mail: ber@sfedu.ru

Бережная

Александра Григорьевна

05.05.2025

подпись *Александра Григорьевна*

доверенно

член секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.

