

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
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

В диссертационной работе соискателя «Ингибирование коррозии растворимыми молибдатами и перманганатами легированных литием сверхлегких сплавов магния» с использованием комплекса физико-химических и электрохимических методов исследований определены фазовый, элементный составы, локальные электрохимические свойства поверхности оригинальных литийсодержащих сплавов магния AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %), установлены их кинетические особенности и механизмы коррозии в растворах хлорида натрия, как без ингибиторов, так и в присутствии молибдат- и перманганат-ионов. В совокупности поставленная цель и задачи, используемые методы исследований, теоретическая интерпретация полученных результатов относятся к отрасли «химические науки» и соответствуют специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (п. 2 «химическая кинетика: изучение факторов, определяющих скорость химических реакций, механизмы сложных химических процессов», п. 7 «закономерности изменения структуры и состава химических систем в условиях комбинированных физических и физико-химических воздействий»).

2. Актуальность темы диссертации

Основными преимуществами магния по сравнению с другими конструкционными материалами являются низкая плотность, высокие удельная прочность и удельная жесткость, демпфирующие свойства и способность к экранированию электромагнитных волн. Легирование магния литием позволяет получить сверхлегкие сплавы, плотность которых с ростом содержания лития линейно снижается при сохранении основных механических свойств. Это обуславливает перспективность использования сверхлегких сплавов магния в аэрокосмической и транспортной отраслях для снижения веса отдельных деталей и узлов машин. Последнее является определяющим фактором для сокращения металлоемкости изделий и расхода топлива в процессе их эксплуатации. При этом широкое промышленное использование легированных литием сплавов магния сдерживается их высокой коррозионной активностью.

В представленной работе были решены вопросы, связанные с оценкой склонности к коррозии литийсодержащих сплавов магния с учетом трех возможных фазовых состояний системы Mg-Li, а также с установлением роли входящих в состав сплавов интерметаллических частиц в локализации и распространении коррозии. Для повышения антикоррозионных характеристик исследуемых материалов автором было предложено использовать растворимые соединения молибдена(VI) и марганца(VII) в качестве альтернативы ингибиторам коррозии на основе соединений хрома(VI), которые характеризуются высокой токсичностью и канцерогенностью. Соискателем установлены рабочие интервалы концентраций ингибиторов, обеспечивающих высокий защитный эффект; предложены механизмы ингибирования коррозии сверхлегких сплавов магния молибдат- и перманганат-ионами в хлоридсодержащих средах.

Таким образом, тема представленной соискателем диссертации и проведенные исследования, посвященные изучению коррозии и защите от коррозии легированных литием сверхлегких сплавов магния, являются актуальными.

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

Основные научные результаты диссертационной работы получены автором впервые. К наиболее важным научным результатам необходимо отнести следующие:

1. В качестве объектов были использованы сверхлегкие сплавы, в которых содержание основных легирующих компонентов (Al, Zn, Mn) соответствует промышленному сплаву магния марки AZ31, а содержание лития варьируется от 4 до 12 масс. %. Показано, что основной фазой сплава AZ31-4Li является твердый раствор замещения лития в магнии (α -фаза); AZ31-12Li – твердый раствор замещения магния в литии (β -фаза); сплав AZ31-8Li характеризуется одновременным присутствием α - и β -фазы. С ростом содержания лития от 0 до 12 масс. % кажущаяся плотность сплавов уменьшается от 1,77 до 1,45 г/см³, а число интерметаллических частиц (ИМЧ), приходящихся на единицу площади поверхности – возрастает.

2. С использованием методов сканирующей электросиловой микроскопии Кельвина получены карты распределения Вольта-потенциала по поверхности сплавов, показавшие, что разница значений Вольта-потенциала на границе раздела α -фаза | β -фаза составляет $\approx 0,33$ В, α -фаза | катодная ИМЧ Al₈Mn₅ – $\approx 0,15$ – $0,17$ В, β -фаза | анодная ИМЧ AlLi – $\approx 0,08$ – $0,10$ В. Полученные результаты установить роль ИМЧ в локализации коррозионных процессов и прогнозировать механизмы развития коррозии литийсодержащих сплавов магния.

3. На основе анализа результатов электрохимических исследований и химического анализа поверхности после контакта с коррозионной средой предложены механизмы коррозии сплава AZ31 и литийсодержащих сплавов

магния AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12$ масс. % Li) в растворе хлорида натрия. Показано, что для сплава AZ31 на начальном этапе протекает питтинговая и нитевидная коррозия магниевой матрицы на межфазной границе магниевая матрица|ИМЧ Al_8Mn_5 , постепенно переходящая в равномерную коррозию всей поверхности сплава. Для литийсодержащих сплавов на начальном этапе наблюдается селективное растворение лития из твердых растворов α - и β -фазы, а также литийсодержащих ИМЧ, а по мере снижения обогащения поверхности электроположительными компонентами начинает протекать равномерная коррозия сплавов.

4. Впервые на основе анализа результатов динамической импедансной спектроскопии сплавов магния AZ31-xLi ($x = 4, 8, 12$ масс. % Li) предложен способ установления рабочих концентраций ингибиторов, обеспечивающих высокий защитный эффект.

5. Экспериментально установлены закономерности изменения скорости коррозии и обоснованы механизмы ингибирования коррозии сплавов AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. % Li) растворимыми молибдатами и перманганатами в хлоридсодержащих средах в зависимости от содержания лития в сплавах, природы и концентрации ингибиторов в коррозионной среде, продолжительности коррозионного воздействия. Показано, что в состав защитных слоев, формируемых на поверхности сплавов магния, входят гидроксид магния, карбонаты магния и/или лития, а также соединения молибдена Mo(IV)-Mo(V)-Mo(VI) или марганца Mn(III)-Mn(IV). Защитный эффект и сила ингибитора в растворах, содержащих 150 мМ Na_2MoO_4 , составляют $\approx 96-99\%$ и $\approx 11,4-20,4$, а в растворах, содержащих 150 мМ $KMnO_4$ – уровне $\approx 86-94\%$ и $\approx 8,4-12,5$ соответственно.

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

Представленные в диссертации результаты получены автором с использованием комплекса современных методов исследований (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энерго-дисперсионный химический анализ, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электросиловая микроскопия Кельвина, конфокальная спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и электрохимических (вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия), опубликованы в рецензируемых журналах, были доложены на республиканских и международных научных конференциях, внедрены в образовательный процесс и используются в курсе лекций по дисциплине «Физическая химия» при подготовке инженеров-химиков-технологов по инженерным специальностям Белорусского государственного технологического университета. Поэтому достоверность представленных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений. Сформулированные в диссертации основные выводы являются научно обоснованными и не противоречат законам физической химии.

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

Научная и практическая значимость приведенных в диссертации Осипенко М.А., результатов исследований:

1. Установленные кинетические особенности процессов коррозии сплавов магния AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. % Li) и механизмы ингибирования коррозии соединениями молибдена и марганца в хлоридсодержащих средах могут быть использованы для создания разработки составов ингибиторов, обеспечивающих эффективную защиту от коррозии сплавов магния.

2. На основе анализа значений защитного эффекта и силы ингибитора, полученных с использованием метода мультиметрической электрохимической импедансной спектроскопии, предложен новый экспресс-способ направленного выбора рабочего диапазона концентраций ингибиторов, обеспечивающих эффективную защиту от коррозии.

3. Результаты исследований механизмов коррозии сплавов магния AZ31-xLi и ингибирования их коррозии молибдат- и перманганат-ионами внедрены в образовательный процесс и используются в курсе лекций по дисциплине «Физическая химия» при подготовке инженеров-химиков-технологов по инженерным специальностям Белорусского государственного технологического университета (имеются акты внедрения в учебный процесс).

4. Результаты диссертационного исследования явились теоретической основой для разработки коррозионностойких марганец-цериевых конверсионных покрытий на сплавах магния (получен патент Республики Беларусь на изобретение BY 24752).

Экономическая и социальная значимость работы заключается в том, что, согласно полученным результатам, растворимые молибдаты и перманганаты могут быть использованы в промышленности в качестве эффективной замены широко применяемым в настоящее время токсичным и канцерогенным ингибиторам коррозии сплавов магния на основе хроматов. Использование ингибиторов коррозии на основе соединений Mo(VI) и Mn(VII) позволит не только снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и обеспечить надежность и долговечность эксплуатации изделий на основе сплавов магния.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные положения, содержание и заключение диссертационной работы достаточно полно изложены в 19 опубликованных научных работах, в том числе: в 6 статьях в рецензируемых изданиях, соответствующих п. 19 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», 9 статьях в сборниках материалов научных конференций, 3 тезисах докладов на научных конференциях; получен 1 патент Республики Беларусь на изобретение.

Опубликованность результатов диссертационной работы соответствует требованиям ВАК.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями инструкции ВАК. В автореферате достаточно полно раскрыты основные положения, изложенные в диссертации. Замечаний по оформлению диссертации и автореферата нет.

8. Замечания по диссертации

1. Для оценки коррозионного поведения сплавов магния автором был использован ряд электрохимических методов исследования. Однако в работе не представлены неэлектрохимические методы исследования коррозии, например, весовые или испытания в камере соляного тумана.

2. При локальной коррозии происходит растворение более активного компонента сплава на границе раздела фаз, что часто приводит к механическому удалению крупных частиц с поверхности сплава. Протекает ли этот процесс при наличии в коррозионной среде ингибитора?

3. Для защиты от коррозии металлов и сплавов используют ингибиторы на основе хроматов с концентрацией 1-5 г/дм³. Однако в работе показано, что при использовании молибдатов и перманганатов высокий ингибирующий эффект (99%) достигается при концентрации 100-150 мМ, что в 3-6 раз превышает максимальную концентрацию хроматов. Насколько целесообразно использование таких высоких концентраций ингибитора в промышленности?

4. Результаты приведенных автором исследований подтверждают эффективность использования молибдата натрия и перманганата калия в качестве ингибиторов коррозии сплавов магния в хлоридсодержащих средах. Рационально было бы оценить коррозионную устойчивость в хлоридсодержащих средах конверсионных покрытий, полученных на основе этих ингибиторов?

5. Название главы 3 звучит как «МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31-xLi (x = 0, 4, 8, 12 масс. %)». Однако в тексте этой главы представлены результаты исследования структуры, фазового состава и только электрохимических свойств поверхности. Следовало бы назвать эту главу «СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31-xLi (x = 0, 4, 8, 12 масс. %)».

6. На стр. 53 на основе анализа изображений, полученных на сканирующем электроном микроскопе автор делает заключение, что «размер круглых ИМЧ варьируется от субмикро- до 5 мкм, тогда как размер прямоугольных – от 5 до 10 мкм». Однако представленные изображения в СЭМ, полученные только при одном увеличении, не позволяют однозначно оценить размер этих частиц.

7. На рис. 3.5 перепутаны обозначения, соответствующие профилю линий топографии и профилю линий Вольта-потенциалов.

8. Изображения, полученные методами АСМ и СЭМ (рис. 3.4, 4.8, 5.10, 6.9), неинформативны ввиду своих малых размеров.

9. На стр. 89 дублируется текст одного абзаца.

10. Для описания структурного состояния поверхности образцов соискателем некорректно используется термин «микроструктура поверхности». В этом случае более правильно использовать термин «топография поверхности».

11. По тексту встречается ряд неудачных формулировок, таких как «СЭМ изображения микроструктуры магниевых сплавов», «СЭМ поверхности магниевых сплавов», «микрофотографии сканирующей электронной микроскопии магниевых сплавов», «карты элементного анализа магниевых сплавов». Вместо них более правильно использовать формулировки: «изображения в СЭМ поверхности» или «структура поверхности (СЭМ)», «карты распределения химических элементов по поверхности» или «результаты определения химического состава, взятые с поверхности образцов» или «результаты элементного анализа, взятые с поверхности образцов».

12. В работе указано, что «производство системы охлаждения двигателя из магниевых сплавов – один из наиболее эффективных способов, позволяющих значительно снизить вес автомобиля и расход топлива, а, следовательно, нагрузку на окружающую среду». Насколько перспективно использование литийсодержащих сплавов с разработанной соискателем ингибиторной защитой в других приложениях?

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

Содержание диссертации Осипенко М.А., цель, характер поставленных задач, научная и практическая значимость полученных результатов, разнообразие используемых современных методов исследований, обоснованность сделанных выводов, качество оформления, стиль изложения, позволяют сделать вывод о том, что научная квалификация соискателя соответствует ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

10. Заключение

Оценивая представленную работу в целом, можно утверждать, что диссертационная работа Осипенко Марии Александровны «Ингибирование коррозии растворимыми молибдатами и перманганатами легированных литием сверхлегких сплавов магния» представляет собой завершённое квалификационное исследование, которое соответствует требованиям ВАК, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических

наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» за новые научные результаты, включающие:

– определение структуры, фазового состава, электрохимических свойств литийсодержащих сплавов магния AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %), а также установление роли входящих в состав сплавов интерметаллических частиц в локализации коррозионных процессов;

– установление зависимостей скорости и механизмов коррозии литийсодержащих сплавов магния AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) в растворах хлорида натрия от состава сплавов и времени контакта с коррозионной средой;

– установление зависимостей скорости коррозии и механизмов ингибирования коррозии литийсодержащих сплавов магния AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) в растворах хлорида натрия, содержащих молибдат натрия и перманганат калия, от состава сплавов, времени контакта с коррозионной средой и концентрации в ней ингибитора;

– экспериментально установленные закономерности изменения состава защитных слоев, образующихся на поверхности сплавов AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %), от времени контакта с коррозионной средой, природы и концентрации ингибитора, содержания лития в сплавах,

что позволило углубить представления о структурном состоянии и электрохимических свойствах поверхности литийсодержащих сплавов магния, о коррозии этих сплавов, протекающей в хлоридсодержащих средах в присутствии молибдат- и перманганат-ионов, а также предложить экспресс-метод определения диапазонов рабочих концентраций растворимых неорганических ингибиторов коррозии сплавов магния, который может быть использован применительно к другим металлам и сплавам.

Я, Куис Дмитрий Валерьевич, даю согласие на публикацию данного отзыва на сайте государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Официальный оппонент,

заведующий кафедрой материаловедения
и проектирования технических систем
учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»
кандидат технических наук, доцент

27.05.2026



Д.В. Куис

Подпись <u>Куис Д В</u>
Свидетельствую: <u>АУ</u>
Специалист по кадрам БГТУ
« 27 » 05 2026 г.