

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952-53-08; e-mail: dir@phyche.ac.ru; <http://www.phyche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФХЭ РАН

член-корреспондент РАН

А.К. Буряк

(подпись)

«28 » января 2021 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

на диссертационную работу Монаховой Евгении Петровны «Влияние стадийности формирования покрытий при плазменно – электролитической обработке сплавов МЛ5 и МА2 на их коррозионную стойкость», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность

Магниевые сплавы самые легкие из конструкционных сплавов, имеющие высокую удельную прочность, после получения на их поверхности защитных покрытий находят все большее практическое применение. Последнее обусловлено снижением расхода топлива, а, следовательно, уменьшением загрязнения атмосферы при одновременном увеличении длительности

загрязнения атмосферы при одновременном увеличении длительности перевозок грузов, при их использовании в машино- и авиастроении, судостроении и других отраслях.

В последнее время все более расширяющееся применение находит метод плазменно – электролитической обработки (ПЭО) для получения защитных покрытий на изделиях из алюминиевых и титановых сплавов. Однако разработанные способы ПЭО, как российскими, так и зарубежными исследователями до выполнения рецензируемой работы не позволяли получать покрытия, в значительной степени, увеличивающие коррозионную стойкость магниевых сплавов.

Диссертационная работа Монаховой Е.П., направленная на разработку модельных представлений о формировании покрытий способами ПЭО на магниевых сплавах, несомненно, является актуальной, поскольку она позволяет ограничить поиск электролитов, из которых покрытия, получаемые этими способами, будут обладать высоким антикоррозионным свойством.

Научная значимость

Диссертант Монахова Е.П. впервые установила механизм стадийного формирования различных слоев покрытий при ПЭО магниевых сплавов в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите: первоначальное образование анодных пленок, внешних слоев, а затем внутренних слоев покрытий. При этом она при помощи электрохимических испытаний доказала, что анодные пленки являются пористыми. Диссертант выявила, что образование внутренних слоев происходит после начала зажигания анодных микроразрядов под внешними более пористыми слоями покрытий. Доказано, что для получения покрытий, значительно увеличивающих коррозионную стойкость магниевых сплавов, процессы ПЭО следует проводить при высоких концентрациях в водном растворе ионов или полианионов, после электролиза которых на поверхности рабочего электрода и в порах покрытия происходит образование оксидов. Установлено, что образование покрытий при ПЭО магниевых сплавов (в

основном по механизму окисления металлической основы) приводит к образованию поперечных и сквозных пор.

Практическая значимость

Разработанные Монаховой Е.П. модельные представления имеют большое практическое значение. Они позволяют исследователям разработать способы ПЭО, позволяющие на изделиях из различных магниевых сплавов получать антикоррозионные покрытия.

Достоверность результатов

О достоверности полученных диссертантов свидетельствует применение современных физических методов анализа покрытий, коррозионные и электрохимические исследования, совпадение некоторых результатов с таковыми у других исследователей. Кроме того, апробация результатов на четырех международных конференциях, публикации трех статей в рецензируемых журналах, две из которых напечатаны журналах, входящих в базу Web of Science (Q1 и Q3) не позволяют сомневаться в достоверности полученных Монаховой Е. П. результатов и выводов.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания используемых материалов, методов и методологического подхода к проведению исследований, глав с результатами исследований и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы. Число страниц в диссертационной работе составляет 117, рисунков 48, ссылок в списке литературы 128.

Во **введении** постулируется цель работы, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость, сформулированы задачи исследования.

В первой и второй главах представлен литературный обзор. В нем кратко описаны: 1) коррозионное поведение магния и широко используемых в промышленности сплавов МЛ5 и МА2. Показана необходимость получения на их поверхности анткоррозионных покрытий; 2) имеющиеся сведения о технологических режимах, плазменно-электролитической обработке (ПЭО) сплавов на основе магния и стадийности протекания процессов. В целом литературный обзор хорошо проработан, в нем информативно изложены современные представления в исследуемой области.

В третьей главе описаны характеристики образцов из сплавов МА2 и МЛ5, использованные установки ПЭО, представлены технологические режимы ПЭО магниевых сплавов. **Четвертая глава** посвящена методам определения строения, состава, толщины и свойств покрытий, сформированных на сплавах МЛ5 и МА2 способами ПЭО. В этой же главе Монахова Е.П. уделила большое внимание электрохимическим и коррозионным испытаниям магниевых сплавов, как без покрытий, так и с покрытиями.

В пятой главе диссертантом рассмотрена кинетика роста толщин покрытий, амплитудных анодных напряжений, состав и микроструктура покрытий и показано их значительное различие после ПЭО для МЛ5 и МА2. В сочетании с трансформацией вида анодных микроразрядов и изменение строения покрытий с увеличением длительности протекания процессов ПЭО установлено многостадийное образование покрытий на этих сплавах. Приведено электрохимическое доказательство пористости анодных покрытий, первоначально формируемых на магниевых сплавах. Показано влияние интерметаллидов, приводящее к различию протекания процессов ПЭО на литейном и деформируемом магниевых сплавах. Установлены максимальные толщины, до которых в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите возможно получение покрытий без локального растворения или пробоя их внутренних слоев.

В шестой и седьмой главах диссертантом приведено доказательство корректности предложенного механизма образования внутренних слоев

покрытий при получении антакоррозионных черных покрытий на сплаве Д16 и поэтапной ПЭО сплавов МЛ5 и МА2: первоначально с их ростом по механизму окисления металлической основы, а затем в основном по механизму электролиза. При этом в седьмой главе результатами коррозионных и электрохимических исследований показано, что переход предварительно сформированного покрытия в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите к его дальнейшему формированию в водном растворе, содержащем 180 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$) приводит к увеличению антакоррозионной способности покрытий. Последнее и позволило автору диссертации сформулировать гипотезу о необходимости проведения процесса ПЭО в водных растворах, содержащих высокие концентрации технического жидкого стекла (ТЖС); т.е. чтобы образование покрытия происходило в основном по механизму электролиза.

В **восьмой главе** автор диссертации разработал способ получения покрытий, проводя процессы ПЭО в водных растворах с высокими концентрациями ТЖС при использовании небольшой добавки (1 г/л) фторида аммония. Именно в этой главе показано, что покрытия, получаемые этим способом, в значительной степени увеличивают коррозионную стойкость магниевых сплавов. В **девятой главе** диссертант Монахова Е.П. использовала акриловый полимер, нанесение которого на поверхность ПЭО-покрытий позволило практически исключить коррозию сплавов МЛ5 и МА2 в водном растворе, содержащем 30 г/л хлорида натрия.

Выводы являются корректными, они логично вытекают из теоретических и экспериментальных результатов рассматриваемой работы.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 3 статьях, две из которых в журналах, входящих в базу Web of Science, и одна в журнале, рекомендованном ВАК. Результаты диссертационной работы представлены на 4 международных конференциях. По результатам настоящей работы получен патент.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация логично изложена и хорошо оформлена.

Несмотря на то, что поставленная цель настоящей работы достигнута и решены поставленные Монаховой Е.П. задачи, при прочтении диссертационной работы возникает ряд вопросов и некоторые **замечания**:

1. Нет достаточного обоснования выбора акрилового полимера. Возможно, другие ингибиторы коррозии окажут больший эффект на уменьшение тока коррозии магниевых сплавов. При таком воздействии ингибиторов этот эффект будет аналогичен, как для анодных покрытий, так и ПЭО покрытий, имеющих высокую пористость?

2. Сохраняется ли стадийность процессов ПЭО, когда рост покрытий протекает в основном по механизму электролиза?

3. Почему в рассматриваемой диссертационной работе автор пришел к выводу о необходимости увеличить концентрацию технического жидкого стекла, а не других солей, в частности алюмината натрия?

4. Автору диссертационной работы следовало в большей степени уделить внимание апробации разработанного способа на различных изделиях из магниевых сплавов. Это бы позволило выявить условия ПЭО, обеспечивающих получение равномерных по толщине и свойствам покрытий на изделиях сложной геометрической формы.

Заключение

Сделанные замечания не снижают высокой оценки диссертационной работы Монаховой Е.П.

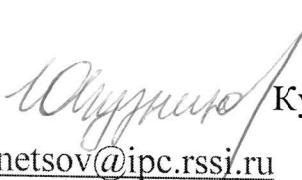
Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимости. Достоверность результатов не вызывает сомнений. Это позволяет утверждать, что все положения, выносимые на защиту, доказаны.

Диссертационная работа «Влияние стадийности формирования покрытий при плазменно – электролитической обработке сплавов МЛ5 и МА2 на их

коррозионную стойкость», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС", а ее автор Монахова Е.П. заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Настоящий отзыв обсужден и утвержден на Секции "Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления" Ученого совета Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина «26» января 2021 г. Протокол заседания № 1.

Доктор химических наук, профессор
заведующий Лабораторией физико-химических
основ ингибирования коррозии металлов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук


Кузнецов Юрий Игоревич
т./факс +7 495 334 85 90, e-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru

Подпись Кузнецова Юрия Игоревича заверяю
Зам. директора Института
к.ф.-м.н.

Р.Х. Залавутдинов

