

О Т З Ы В

официального оппонента,

доктора химических наук Андреева Николая Николаевича

на диссертационную работу Казанцевой Ирины Сергеевны

«Влияние комплексов цинка и кадмия с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой на формирование оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Углеродистые стали – распространённые металлические конструкционные материалы. Однако их низкая стойкость в водных электролитах требует специальных мер, направленных на торможение или предотвращение коррозии. Один из распространённых методов защиты стали – применение ингибиторов коррозии. Один из важных классов ингибиторов коррозии стали в водных средах – органофосфоновые кислоты и их комплексы с металлами. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных ингибиторам этого типа, состав и строение поверхностных слоёв, формируемых ими на стали, закономерности образования таких слоёв, влияние на них анионного состава электролита недостаточно изучены. Отсутствие фундаментальных знаний в этой области затрудняет рациональный подбор ингибиторов для решения практических задач, создание новых эффективных препаратов. В наибольшей степени это относится к неоднородным, с непостоянным химическим составом и наличием большого числа посторонних включений так называемым сталям обыкновенного качества, таким как сталь СтЗкп. Из-за указанных свойств ингибирование окисления этой стали и формирование пассивных слоёв на ней оказываются сложными и неблагодарными задачами. Поэтому физико-химики редко выбирают эту сталь в качестве объекта своих исследований, несмотря на её дешевизну и широкое применение в народном хозяйстве.

Тем в большей степени такой выбор направления исследований определяет **актуальность диссертационной работы** Казанцевой И.С., **цель** которой – установление физико-химических закономерностей формирования оксидно-гидроксидных слоёв (ОГС) на поверхности низкоуглеродистой стали при её коррозии в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы, в присутствии металлохелатных комплексов – нитрило-*трис*-метилефосфонатов цинка и кадмия (ZnNTP и CdNTP).

В ходе решения поставленных в работе задач Казанцевой И.С. впервые были:

- установлены состав и строение ОГС, формирующихся на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP, закономерности распределения этих комплексов и продуктов их взаимодействия с ионами Fe^{2+} в ОГС, а также факторы, влияющие на данные процессы;

- определена роль галогенид-ионов в процессах формирования ОГС в нейтральных водных растворах, содержащих комплексы ZnNTP и CdNTP, а также особенности локализации галогенид-ионов в ОГС;

- установлена взаимосвязь между составом и строением поверхностных слоёв, формирующихся на стали в присутствии ZnNTP и CdNTP и галогенид-ионов, и их защитными противокоррозионными свойствами;

- разработана методика исследования состава и строения поверхностных слоёв, образующихся на стали в нейтральных водных растворах, содержащих добавки ZnNTP и CdNTP, сосредоточения исходных веществ и продуктов их химических взаимодействий на основании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным ионным травлением.

Это определило **научную новизну** работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 228 наименований и изложена на 167 страницах, включая 6 таблиц и 101 рисунок.

Характеризуя работу в целом, следует подчеркнуть последовательность и целенаправленность в её постановке, значительный объём экспериментального

материала, умелое сочетание аналитических, электрохимических и физических методов исследования, глубокий и всесторонний анализ экспериментальных данных.

Первая глава – обзор литературы. В нем анализируется современное состояние дел в области коррозии, пассивации и депассивации стали в нейтральных водных средах. Рассматриваются существующие подходы к ингибиторной защите стали в этих условиях. Диссертант демонстрирует хорошую эрудицию и критическое владение литературным материалом, касающимся ингибиторов коррозии комплексонатного типа.

Вторая глава – методическая. В ней описаны объекты исследования, синтеза комплексов нитрило-*трис*-метилефосфоновой кислоты с цинком и кадмием, среды для проведения электрохимических испытаний, способы подготовки стальных образцов для исследований, вольтамперометрический, а также аналитические (титриметрические) методы, техника рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии с электронным микрозондовым анализом. Надо отметить, что работа выполнена на современном аппаратном уровне. При этом совокупность используемых автором современных электрохимических, аналитических и физических методов исследования убеждают в **достоверности полученных результатов и обоснованности основных положений, а также выводов диссертации.**

В соответствии с общепринятой научной методологией, диссертант, исследуя ОГС, движется от относительно простых моделей к всё более сложным. **В третьей главе** рассмотрено формирование ОГС в нейтральном боратном буферном растворе, свободном от примесей, затем в электролитах, содержащих галогенид-ионы. **В четвертой и пятой главах** аналогичные исследования были проведены уже в присутствии комплексов нитрило-*трис*-метилефосфоновой кислоты с цинком и кадмием, соответственно.

В результате этих исследований установлены состав и строение ОГС, сформированного на поверхности стали в нейтральных водных средах. Показано,

что ОГС формируется в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ионов OH^- и O^{2-} . Каких-либо определённых фаз и слоёв в составе ОГС не обнаружено. Поверхностный слой может быть условно разделён на слой с мольным соотношением $\text{O}:\text{Fe} \geq 1$, состоящий из оксидов и гидроксидов железа, и подстилающий слой субоксида железа FeO_{1-x} с мольным соотношением $\text{O}:\text{Fe} < 1$. Глубина, на которой достигается мольное соотношение $\text{O}:\text{Fe}$, равное 1, принимается за условную толщину ОГС. Условная толщина ОГС, образованного в нейтральном боратном буферном растворе составляет около 5 нм. Образование магнетитового слоя возможно после старения начального ОГС.

Сравнительная коррозионная активность галогенид-ионов представлена следующим рядом: $\text{Cl}^- \approx \text{Br}^- > \text{I}^- \gg \text{F}^-$. Основным фактором, определяющим депассивирующее действие этих ионов, является растворимость их комплексов с железом и способность галогенид-ионов проникать в ОГС.

Защитные свойства комплексов ZnNTP и CdNTP обусловлены протеканием, в условиях встречной диффузии в порах ОГС, реакций ионов ингибитора и Fe^{2+} с образованием труднорастворимых продуктов, колюматирующих поры ОГС и понижающих, тем самым, его диффузионную проницаемость. Атомы Fe(II) в комплексах FeZnNTP и FeCdNTP образуют прочные донорно-акцепторные связи.

Продукты реакции ZnNTP с ионами Fe^{2+} – комплекс FeZnNTP и Zn(OH)_2 – сосредоточены в основном в тонком внешнем слое (до 5 нм) ОГС, что определяет его низкую диффузионную проницаемость. При взаимодействии CdNTP с ионами Fe^{2+} , наряду с FeCdNTP , образуется значительное количество Cd(OH)_2 ; формируется более пористый и диффузионно-проницаемый ОГС, чем в присутствии ZnNTP. Полная конверсия CdNTP в FeCdNTP не достигается из-за стехиометрического недостатка ионов Fe^{2+} ; при этом FeCdNTP распределён в ОГС более равномерно, чем FeZnNTP при использовании ZnNTP.

Как ингибиторы коррозии ZnNTP и CdNTP действуют избирательно – в первую очередь ускоряют формирование ОГС на участках наиболее интенсивной продукции ионов Fe^{2+} , т.е. в области питтингов, язв и т.п., таким образом «залечивая» дефекты поверхности. Оптимальная концентрация CdNTP

приблизительно в 4 раза ниже, чем ZnNTP, что соотносится со стехиометрией реакций образования комплексов FeZnNTP и FeCdNTP.

При совместном присутствии ZnNTP или CdNTP и галогенид-ионов состав и строение образующихся ОГС, а также распределение исходных комплексов ZnNTP и CdNTP и продуктов реакций FeZnNTP и FeCdNTP в ОГС в основном близки к свойствам ОГС, формирующихся в отсутствие галогенид-ионов. Последние разрушают преимущественно окисдно-гидроксидную часть поверхностных слоёв, практически не реагируя с ZnNTP или CdNTP и продуктами их реакций FeZnNTP или FeCdNTP.

ОГС, сформированные в присутствии ZnNTP и галогенид-ионов, отличаются меньшей диффузионной проницаемостью и лучшими защитными свойствами, чем ОГС, образованные в тех же условиях, но в присутствии CdNTP.

В присутствии ионов Cl^- , Br^- и I^- в боратном буферном растворе с добавкой ZnNTP формируются ОГС меньшей толщины, чем в присутствии CdNTP. В присутствии ионов F^- и комплексов как ZnNTP, так и CdNTP формируются сплошные ОГС значительной толщины. При одновременном присутствии в коррозионной среде F^- и ZnNTP в первую очередь протекают процессы солевой пассивации, F^- и CdNTP – координационной.

Работа Казанцевой И.С. производит очень благоприятное впечатление. Она хорошо структурирована и легко читается. Вместе с тем, она имеет ряд недостатков непринципиального характера.

Работа написана грамотным литературным языком и фактически не содержит опечаток. Однако в ней встречаются не совсем удачные «сленговые» обороты речи. Например:

– раздел 1.2, стр. 34. Диссертант пишет: «... сталь ингибировалась ...». Ингибируется (от латинского *inhibere* – задерживать) коррозия, а не сталь;

– раздел 2.6, стр. 51. Диссертант пишет: «Вольтамперометрические методы исследуют реакции ...». Исследуют реакции не методы, а с использованием методов.

В работе присутствуют отдельные неточности. Например:

– раздел 1.1, стр. 17. Диссертант пишет: «... буферный раствор позволяет изучать поведение железа в широком диапазоне значений pH – приблизительно от 7.0 до 12.8». Последняя величина сильно завышена даже для приблизительного диапазона pH;

– раздел 1.2, стр. 30. Диссертант пишет: «Ингибиторами коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии металла». Несмотря на то, что такое определение приводится в ГОСТ 9.106-2021, оно не является точным. Специалисты в области ингибиторов дополняют его комментарием «...без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента». В таком виде определение дано в международном стандарте ISO 8044-1989.

Есть незначительные огрехи в оформлении работы. Например:

– рис. 3.7, 3.12, 3.15, 3.18 и др., содержащие вольтамперограммы, перегружены данными. Многочисленные врезки плохо читаются и затрудняют восприятие материала;

– в тексте подписей к рисункам 3.3, 3.4, 3.7 и многим другим название графиков дублируется. Например, «Рис. 3.7. Вольтамперограммы, полученные для образцов стали СтЗкп в ББР (pH = 7.4) с добавками различных концентраций Cl^- ...». Затем следует фраза, по сути, повторяющая название: «Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В»;

– несомненным достоинством работы является то, что диссертант приводит перспективные направления развития его исследований. Однако, в автореферате, объём которого ограничен, на них можно было бы сэкономить почти страницу текста, расширив, за счёт этого, описательную часть.

Замечания, касающиеся методической части:

– в соответствии с Разделом 2.6, стр. 52 для вольтамперометрических исследований использовали образцы стали в виде пластин. Значительная часть материала работы связана с определением потенциалов питтингообразования. Измеряемая величина не всегда хорошо воспроизводится и очень чувствительна к краевым эффектам. Наилучшая воспроизводимость данных достигается для

цилиндрических электродов, запрессованных в тефлон. Рабочим при этом является нижний торец электрода. Его поверхность при поляризации близка к эквипотенциальной. Надо полагать, что использование такого электрода позволило бы автору значительно сократить число параллельных опытов и повысить точность измерений.

Касательно сути работы, можно отметить:

- раздел 3.1, стр. 51, 60 и 65. Диссертант приводит спектрограммы образцов отожжённых при 227 °С. Не вполне понятно, какую смысловую нагрузку в контексте работы эти данные несут;

- в работе неоднократно (диссертация – стр. 81, 112, автореферат – стр. 3) говорится о смешанном механизме ингибирования коррозии стали комплексом ZnNTP. Это, по всей видимости, правильное заключение звучало бы убедительнее, приведи автор хотя бы несколько катодных поляризационных кривых;

- возможность использования ZnNTP и CdNTP для подавления коррозии проходит красной нитью через всю работу. Тем не менее, в диссертации не приведено ни одного коррозионного опыта. Такие опыты выходят за рамки задач работы, и планируются автором, как её продолжение, однако даже в минимальном объеме они украсили бы диссертацию.

Указанные замечания являются частными и не меняют общей высокой положительной оценки диссертации.

Основное содержание работы соответствуют специальности 1.4.4. Физическая химия и **отражено в 12** статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Автореферат полностью отражает материалы диссертации, а его содержание и выводы соответствуют основным положениям работы.

Считаю, что диссертация Казанцевой И.С. является завершённой научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции). В ней

содержится решение научной задачи, а именно – установления влияния металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP на формирование и строение ОГС на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, в том числе в присутствии галогенид-ионов, имеющей важное значение для развития физической химии в целом и коррозионной науки в частности. Автор диссертации, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией окисления и пассивации металлов и сплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», д.х.н. (05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии)



Николай Николаевич Андреев

16.07.25

Почтовый адрес:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН

Тел.: +7 909 663-04-69, E-mail: n.andreev@mail.ru

Подпись Н.Н. Андреева заверено



Р.Х. Занявбукинов

Лист № 05-8514
« 04 » 09 2025 г.
подпись 