

О Т З Ы В

официального оппонента,

доктора физико-математических наук Кочура Андрея Григорьевича

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.

Диссертационная работа Казанцевой И.С. посвящена крайне **актуальной** теме, а именно – исследованию механизмов ингибирования процессов коррозии стали в водной среде в присутствии галогенид-ионов.

Действие ингибиторов коррозии (ИК) основано на создании барьера в виде пассивного слоя между металлом и окружающей средой. Для этих целей часто используются ИК, изготовленные на основе органофосфоновых кислот и их комплексов с металлами. Работа Казанцевой И.С. посвящена исследованию закономерностей формирования поверхностных пассивных слоёв на стали в водных средах в присутствии этих ингибиторов, в том числе в средах с примесью ионов-депассиваторов, что создает теоретическую базу для создания технологий защиты металлов от коррозии. Конкретно, установлены физико-химические закономерности 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*-метиленфосфоновой с цинком и кадмием (ZnNTP и CdNTP).

Научная новизна полученных в работе результатов определяется тем, что в работе:

– исследованы закономерности формирования, состав и строение ОГС, образующихся на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных растворах, содержащих комплексы ZnNTP и CdNTP;

– определена локализация процессов взаимодействия комплексов ZnNTP и CdNTP с ионами Fe^{2+} , образующимися при коррозии стали, и накопления продуктов этих взаимодействий – гетерометаллических полиядерных комплексов $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$ (FeZnNTP) и $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ (FeCdNTP);

– установлено влияние галогенид-ионов на формирование, состав и строение ОГС в нейтральных водных средах, содержащих комплексы ZnNTP и CdNTP, а также на локализацию реакций взаимодействия ZnNTP и CdNTP с ионами Fe^{2+} ;

– установлена взаимосвязь между составом и строением ОГС, формирующихся на стали в присутствии ZnNTP и CdNTP, в том числе в средах, содержащих галогенид-ионы, и их защитными характеристиками;

– разработана методика сравнительного исследования состава и строения ОГС, содержащих одновременно комплексы ZnNTP/CdNTP и продукты их взаимодействия с ионами Fe^{2+} FeZnNTP/FeCdNTP с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным ионным травлением.

Полученные в работе результаты имеют несомненную **практическую ценность**, так как позволяют совершенствовать разработку новых ИК.

Диссертация Казанцевой И.С. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 228 наименований и изложена на 167 страницах, включая 6 таблиц и 101 рисунок. Работа построена логично, написана ясно и доходчиво.

В обзоре литературы проанализировано современное состояние учения о коррозии и пассивности металлических систем, в том числе об образующихся продуктах окисления, а также строении и составе ОГС, формирующихся на поверхности стали. Проанализированы литературные данные, касающиеся роли галогенид-ионов в формировании и разрушении пассивных слоёв на поверхности металлов и сплавов. Представлен краткий обзор ингибиторов коррозии для нейтральных водных сред с особым акцентом на ИК на основе органофосфоновых кислот и их комплексов с металлами. Значительная часть главы посвящена вопросам строения и состава ОГС, образующихся с участием ИК из данной группы. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи работы.

Вторая глава содержит описание объектов исследования, образцов, сред для проведения испытаний, оборудования, методов синтеза, анализа и исследования. Автор использует совокупность таких физико-химических методов как рентгеноструктурный анализ, хроновольтамперометрия, РФЭС и сканирующая электронная микроскопия с микрозондовым анализом. Следует отметить, что дифракционные методы исследования неприменимы для тонких наноразмерных слоёв, поэтому выбор метода РФЭС вполне обоснован. Особенно интересно, что для исследования объектов методом РФЭС автором использованы сразу несколько спектрометров и несколько методических подходов – как РФЭС с термическим воздействием на образец *in situ*, так и метод послойного травления поверхностного слоя ионами аргона. Новизна подхода, разработанного автором, в том, что травлению ионами аргона подвергались не только оксидные слои на поверхности образцов стали (это обычная практика), но и сами исходные ингибиторы ZnNTP/CdNTP, а также продукты их реакции с ионами железа FeZnNTP/FeCdNTP – прежде этого не делали. Оказалось, что группы PO_3 , входящие в состав ингибиторов, при бомбардировке ионами аргона не разрушаются и сохраняют присущие им спектроскопические особенности, позволяющие по структуре спектра разделить вклады исходных комплексов и продуктов их реакции с оксидами железа. В результате по спектрам РФЭС с послойным травлением удалось установить, в каких слоях на поверхности стали протекает реакция ингибитора с продуктами коррозии, на каких глубинах накапливаются продукты реакции и как накопление продуктов реакции, вызванной ингибитором коррозии, ведет к торможению диффузии коррозионных агентов в ОГС на поверхности стали. Этот метод является новым и оригинальным, а его развитие и применение в рассматриваемой диссертации определило научный уровень и новизну полученных результатов.

В **третьей главе** рассмотрены закономерности формирования, состав и строение ОГС, образующихся на поверхности стали СтЗкп в боратно-борнокислом буферном растворе с $\text{pH} = 7.4$ (ББР) без добавок и с добавками галогенид-ионов (Hlg^-). Установлено, что основными компонентами ОГС являются оксиды, гидроксиды и оксогидроксиды железа. Поверхностный слой на стали условно делится на собственно

ОГС с мольным соотношением $O:Fe \geq 1$ и слой субоксида железа с мольным соотношением $O:Fe < 1$. Автором введено понятие условной толщины ОГС, которая определяется как глубина травления, на которой достигается мольное соотношение $O:Fe$, равное 1. Определённых фаз в составе поверхностных слоёв не обнаружено, однако в процессе старения ОГС возможно образование магнетита в составе ОГС. Показано, что коррозионная активность ионов Hlg^- обусловлена растворимостью их комплексов с ионами железа и способностью галогенид-ионов проникать в ОГС. Отмечено, что наименьшая коррозионная активность ионов F^- связана с их участием наряду с ионами Fe^{2+} в процессе солевой пассивации.

В четвертой и пятой главах описаны закономерности формирования, состав и строение ОГС, образующихся на поверхности стальных образцов в ББР, содержащем металлохелатные комплексы $ZnNTP$ и $CdNTP$ с индивидуально-определёнными структурами. Описан механизм действия этих комплексов в качестве ИК, который связан с протеканием в порах ОГС реакций взаимодействия данных комплексов с ионами Fe^{2+} , что, в конечном итоге, приводит к кольтматации пор ОГС малорастворимыми продуктами и повышению его защитных свойств. Автор ввёл для данного явления термин «координационная пассивация». Примечательно, что структуры гетерометаллических комплексов $FeZnNTP$ и $FeCdNTP$, которые образуются в результате этих взаимодействий, также установлены методом рентгеноструктурного анализа. Соотнесение структуры комплексов с полученными для них рентгеновскими фотоэлектронными спектрами позволило разработать методику для идентификации этих соединений при совместном присутствии в объёме ОГС. Использование метода РФЭС в сочетании с ионным послойным травлением позволило установить локализацию реакций взаимодействия $ZnNTP$ и $CdNTP$ с ионами Fe^{2+} и установить взаимосвязь защитных свойств ОГС с локализацией в их толще продуктов реакций $FeZnNTP$ и $FeCdNTP$.

Далее автором рассматриваются более сложные модельные системы, содержащие одновременно исследуемые комплексы $ZnNTP/CdNTP$ и ионы Hlg^- . ОГС, формирующиеся в данных условиях, обладают некоторым защитным эффектом, причём защитные свойства поверхностных слоёв, образованных в присутствии $ZnNTP$,

выше, чем слоёв, образованных в присутствии CdNTP. Наиболее устойчивой частью ОГС являются гетерометаллические комплексы FeZnNTP и FeCdNTP. Определено влияние галогенид-ионов на строение, состав, толщину и защитные свойства ОГС, формирующихся при совместном присутствии ZnNTP/CdNTP и ионов Hlg^- . Отмечено, что при одновременном присутствии в коррозионной среде ионов F^- и ZnNTP, в первую очередь, протекают процессы солевой пассивации ионов F^- и CdNTP – координационной.

ZnNTP и CdNTP являются «умными» ингибиторами коррозии – они ускоряют формирование ОГС на участках наиболее интенсивного релиза ионов Fe^{2+} , т.е. в области питтингов, язв и т.п., таким образом «залечивая» дефекты поверхности. Оптимальная концентрация CdNTP для обеспечения защитного эффекта приблизительно в 4 раза ниже, чем ZnNTP, что соотносится со стехиометрическими соотношениями веществ, участвующих в реакциях образования комплексов FeZnNTP и FeCdNTP.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей координационной пассивации; раскрытии механизма действия металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP в качестве ингибиторов коррозии, определении взаимосвязи состава, строения, толщины поверхностных слоёв с их защитными свойствами. Разработана методика на основе метода РФЭС с послойным ионным травлением, позволяющая определять закономерности формирования ОГС в присутствии комплексов ZnNTP и CdNTP и особенности их строения.

Практическая значимость работы заключается в том, что её результаты, в частности, разработанная методика на основе метода РФЭС с послойным ионным травлением, позволяющая определять закономерности формирования ОГС в присутствии комплексов ZnNTP и CdNTP, могут быть использованы для разработки технологий защиты стальных конструкций и сооружений от коррозии металлохелатными ИК в нейтральных водных средах, в том числе содержащих галогенид-ионы; для исследования механизма и эффективности действия других ингибиторов коррозии.

В проведенном исследовании применен комплекс методов, давших взаимно дополняющие и согласующиеся между собой результаты. Это рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, электрохимические методы. Особо следует отметить эффективное применение метода РФЭС с ионным травлением, позволившего получить информацию об элементно-ионном составе ОГС по глубине слоя. Полученные результаты несомненно являются **достоверными**, а сделанные на их основе выводы и положения, вынесенные на защиту, **достаточно обоснованными**.

Работа не лишена некоторых недостатков.

1. На с. 13-14 упоминаются методы рамановской микроспектроскопии и поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния. Рамановская спектроскопия и спектроскопия координационного рассеяния – это один и тот же метод. Следовало бы использовать какой-то один термин. В русскоязычной литературе более популярно название спектроскопия координационного рассеяния.

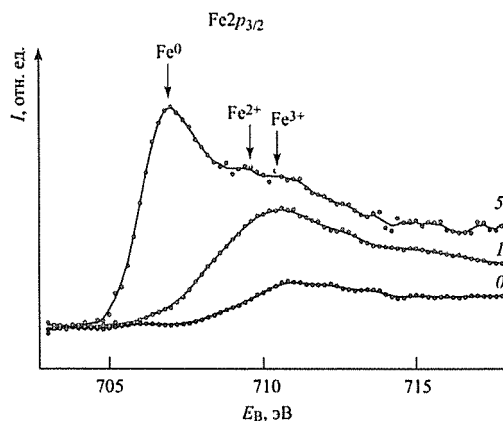
2. На с. 14 читаем: «Структуры всех других возможных продуктов имеют только *восьмигранную* координацию». Следует говорить не о «*восьмигранной*», а об октаэдрической координации (число соседей равно шести – по числу вершин восьмигранника-октаэдра). Трудно поверить, что автор, будучи химиком, не знаком с таким термином. Видимо, речь идет о невнимательном анализе машинного перевода с английского.

3. Автор некорректно использует термин «*деконволюция спектра*». Деконволюция – это процедура, обратная конволюции, то есть свертке. Например, регистрируемая форма спектра является сверткой истинного спектра с аппаратурной функцией искажения. Деконволюция – это восстановление истинной формы по известной функции искажения. То, что сделано в работе, правильнее назвать разложением спектров на компоненты.

4. Подпись к рис. 3.2 гласит: «Наиболее характерные фрагменты РФЭС-спектров, измеренных при комнатной температуре (*a*) и в условиях термического воздействия на образец *in situ* (*b*) ...». При этом отметок «*a*» и «*b*» на самом рисунке нет. Кроме того, в обсуждении рисунка говорится: «Отжиг *in situ* при 227 °С (спектрограмма 3, *b*)

приводит к существенному изменению спектра Fe2*p*_{3/2}-электронов». Спектрограммы на рисунке также не пронумерованы.

5. При обсуждении рис. 3.9 говорится: «на глубине 1 нм (спектрограмма 1) появляется выраженное плечо, характерное для неокисленного железа». Вот рисунок 3.9:



Никакого выраженного плеча на спектре 1 не видно. Есть слабенькая особенность, но при энергии связи, заметно меньшей, чем у Fe⁰.

6. Публикации автора по теме диссертации приведены не отдельным списком, а инкорпорированы в общий список литературы. Это неудобно.

Следует отметить, однако, что эти недостатки не затрагивают основных результатов работы и сделанных выводов, а касаются, в основном, оформления и терминологии.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 12 из которых входят в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Текст автореферата правильно отражает содержание диссертации.

Актуальность темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, апробация, достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа Казанцевой И.С. является завершённой научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции). В ней содержится решение такой научной

задачи, как установление влияния металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP на формирование, состав и строение оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы, имеющей важное значение для развития физической химии в целом и коррозионной науки в частности. Автор диссертации заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заведующий кафедрой «Физика» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения», д.ф.-м.н. (01.04.07 – Физика твердого тела), профессор



Андрей Григорьевич Кочур

Почтовый адрес:

344038, г. Ростов-на-Дону, площадь Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, зд. 2.

Тел.: +7 (863) 272-63-52; +7 (909) 430-77-57; E-mail: agk@rgups.ru

Подпись

Кочур А.Г.

УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления делами
ФГБОУ ВО РГУПС

« 25 » 08 2009



Т.М. Канина

Вход. № 05-8526
« 09 » 09.20.25 г.
подпись *Т.М. Канина*