

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»
(ВятГУ)
г. Киров

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

ВО

«Вятский

государственный университет», канд.

С.-Х. наук, доцент

С. Г. Литвинец

«25» сентября 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

на диссертационную работу Казанцевой Ирины Сергеевны

по теме «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 к защите на соискание ученой степени кандидата химических

наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Рассматриваемая диссертация на тему «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» выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» (УдмФИЦ УрО РАН) научным сотрудником группы химических структур и технологий отдела измерительных систем и информационных технологий Института механики Казанцевой Ириной Сергеевной.

Заслушав и обсудив на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств Института химии и экологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» доклад Казанцевой И. С. по теме диссертационной работы, ознакомившись с полным текстом указанной диссертации и автореферата, присутствующие заключили, что представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой.

Актуальность темы, выбранной автором диссертации, определяется тем, что комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с металлами являются достаточно распространённым классом ингибиторов коррозии, выпускаемых отечественной и зарубежной промышленностью. При этом факт противокоррозионной активности этих соединений эмпирически установлен

довольно давно, но детального понимания механизма ингибирования коррозии этими веществами не было. Как пример, можно сказать, что в ведущей отечественной научной школе защиты металлов от коррозии под руководством Кузнецова Ю. И. противокоррозионная эффективность связывалась, в основном, с величиной произведения растворимости гидроксидов металлов, входящих в состав ингибитора, а образование гетерометаллических комплексных соединений с ионами железа, образующимися при коррозии стали, рассматривалась как вторичный фактор. Поэтому детальное исследование механизма действия ингибиторов на основе комплексов цинка и кадмия с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой – $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]$ (ZnNTP) и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]$ (CdNTP) – является актуальной и значимой для физической химии.

Диссертация включает введение, пять глав и заключение. Первая глава посвящена обзору литературы по теме работы, вторая – описанию методик экспериментов. Главы с третьей по пятую содержат описание задач, последовательно решённых автором работы, – от исследования поведения стали марки СтЗкп в коррозионных средах без введения изучаемых ингибиторов до изучения поведения того же материала в тех же средах в присутствии изучаемых комплексов ZnNTP и CdNTP. В заключении содержатся выводы, сделанные при сопоставлении полученных результатов, и анализ перспектив дальнейших исследований. Можно отметить, что диссертация содержит много иллюстраций, выполненных в хорошем качестве, и при этом отражающих полученные экспериментальные результаты наглядно и понятно для восприятия. Особенно хотелось бы подчеркнуть наглядность рис. 4.13, на котором ярко показана локализация накопления нерастворимых продуктов реакции ингибитора с ионами железа, образующимися при коррозии стали, и их роль в ингибировании локальной коррозии.

Полученные автором диссертации результаты являются новыми, значимыми и содержат решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии, а именно – установление закономерностей влияния комплексов ZnNTP и CdNTP на формирование и строение оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, в том числе в присутствии галогенид-ионов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования. Электронная микроскопия с микрозондовым анализом позволяет установить морфологию поверхности, локализацию тех или иных продуктов реакций с привязкой к дефектам структуры металла. Вольтамперометрия является одним из классических методов исследования электрохимического поведения поверхности металла, дающим развёрнутую информацию об условиях протекания отдельных электродных процессов и их интенсивности. Отличительной особенностью и явным достоинством рассматриваемой работы является широкое применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), несущего информацию не только об элементном составе поверхностных слоёв, но и о характере химической связи; при этом метод РФЭС использован в нескольких вариантах

осуществления – как для получения интегральной оценки состава поверхностного слоя, так и с послойным травлением ионами аргона для получения профилей поверхности как по концентрации, так и по изменению характера ближнего окружения атомов. Использование проверенных методов математической обработки результатов, их тщательное сопоставление и взаимное согласование дают возможность сделать вывод о достоверности полученных результатов и правильности сделанных на их основе выводов.

Новыми являются, в частности, следующие результаты, полученные автором диссертационной работы:

1. Закономерности формирования, строение и послойный состав оксидно-гидроксидных слоёв (ОГС), образующихся на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ZnNTP и CdNTP, особенности процессов массопереноса в ОГС, пространственная локализация процессов взаимодействия ZnNTP и CdNTP с продуктами коррозии и накопления продуктов этих реакций.

2. Закономерности влияния галогенид-ионов на процессы формирования и состав ОГС, образующихся на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих ZnNTP и CdNTP, массопереноса галогенид-ионов в ОГС; влияния галогенид-ионов на пространственную локализацию реакций взаимодействия ZnNTP и CdNTP с продуктами коррозии.

3. Предложенная автором диссертации методика исследования ОГС на поверхности стали, позволяющая определить глубину накопления продуктов реакции комплексов ZnNTP и CdNTP с продуктами коррозии, основанная на сравнении рентгеновских фотоэлектронных спектров, получаемых при ионном травлении поверхностных слоёв, образующихся на стали в присутствии комплексов ZnNTP и CdNTP, со спектрами свободных комплексов ZnNTP и CdNTP, полученными также после их ионного травления.

4. Полученные автором диссертации с использованием предложенной методики данные о составе, толщине и проницаемости ОГС и влиянии этих факторов на кинетику анодного растворения стали в присутствии ZnNTP и CdNTP и галогенид-ионов.

Отнесение рассмотренной работы к специальности 1.4.4. Физическая химия обусловлено спецификой рассмотренных в диссертации явлений, использованных методов и установленных закономерностей. Объектом исследования явилась термодинамически неравновесная система сплав железа–коррозионная среда и комплексные соединения с индивидуально-определённой (а именно – хелатной) молекулярной структурой. Предметом исследования явилось влияние комплексных соединений и продуктов их реакций с ионами железа(II) на процессы массопереноса в приповерхностном слое коррозионной среды, то есть макрокинетические закономерности химических реакций на поверхности металла. Установлены закономерности влияния реакционной способности изученных комплексных соединений, стехиометрических соотношений в их реакциях с ионами железа(II) и растворимости галогенидных комплексов железа(II) на локализацию накопления труднорастворимых продуктов реакций ионов железа(II) с изученными комплексными соединениями и их защитные свойства как ингибиторов коррозии. Следовательно, по своему содержанию диссертация

соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам:

- п. 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и пространственных и временных структур в неравновесных системах;
- п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;
- п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Значимость полученных автором результатов работы для развития физической химии заключается в следующем:

1. С помощью совокупности взаимодополняющих методов убедительно доказано, что противокоррозионное действие металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP основано на их взаимодействии с ионами железа(II), образующимися при окислении металла; что это взаимодействие происходит при встречной диффузии данных комплексов и ионов железа(II) в толще ОГС на поверхности металла и приводит к образованию труднорастворимых продуктов – 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) или $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$ (FeCdNTP) и гидроксидов цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, которые заполняют поры, трещины, несплошности ОГС и затрудняют диффузию коррозионного агента к поверхности металла. Этот механизм ингибирования коррозии ZnNTP и CdNTP отличается от обычной оксидной и солевой пассивации координационным характером химических связей Fe–O в комплексных соединениях FeZnNTP и FeCdNTP, в которых связываются ионы железа(II) и предотвращается их дальнейшая диффузия. Поэтому исследованное явление обоснованно выделено автором диссертации в особую разновидность пассивных систем и особый процесс – «координационную пассивацию».

2. Автором диссертации развит метод РФЭС: разработана методика количественного определения методом РФЭС с послойным травлением ионами аргона комплексных соединений с различной структурой – ZnNTP и FeZnNTP, CdNTP и FeCdNTP – при их совместном присутствии в наноразмерных слоях на поверхности металла. При помощи этой методики, опираясь на большой объём полученных экспериментальных данных, автор диссертации определил закономерности накопления труднорастворимых продуктов реакций ингибиторов коррозии с ионами железа(II) в поверхностных оксидно-гидроксидных слоях на стали и установил, что интенсивность реакции и пространственная локализация накопления её труднорастворимых продуктов определяются закономерностями диффузии исходных веществ, их реакционной способностью и стехиометрическими соотношениями.

Полученные автором результаты могут быть рекомендованы к практическому использованию, в частности:

1. Для разработки технологий защиты стальных конструкций и сооружений от коррозии металлохелатными ингибиторами коррозии в водных средах с примесями галогенид-ионов.

2. Для исследования в лабораторной практике механизма и эффективности действия других ингибиторов коррозии и для исследования закономерностей формирования защитных слоёв на поверхности металлов в различных условиях.

3. Полученные автором новые сведения могут быть отражены в учебных пособиях и курсах лекций по дисциплинам «Физическая химия», «Спектроскопические методы исследования материалов, веществ и изделий», «Технология электрохимических производств и защита материалов от коррозии».

Автореферат диссертации в полном объёме соответствует содержанию диссертационной работы. Результаты апробированы на конференциях и в достаточной степени отражены в публикациях автора.

Диссертационная работа логично изложена, структурирована, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автором исследованы в качестве ингибиторов коррозии комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с цинком и кадмием – достаточно дорогостоящими цветными металлами. Было бы актуально исследовать возможность использования в качестве ингибиторов коррозии комплексов аналогичного состава и структуры с более дешёвыми чёрными металлами – железом, хромом и марганцем.

2. В описании методики указывается, что оксидно-гидроксидные слои на поверхности образцов подвергались травлению Ag^+ . Однако, не указано, как контролировалась глубина травления.

3. На рис. 3.2 показаны РФЭ-спектры, измеренные при комнатной температуре и условиях термического воздействия на образцы при температуре 227°C . Не ясно, зачем образцы подвергались термическому воздействию.

4. В настоящей работе эффективность защиты определялась на основании измеренных значений плотностей тока. На наш взгляд, было бы уместно привести значения других показателей коррозии, например, массовый показатель.

Отмеченные замечания и вопросы не снижают значимость проведенного соискателем исследования, сохраняют общую положительную оценку выполненной соискателем работы.

Таким образом, диссертация «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» полностью соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор Казанцева Ирина Сергеевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен Кузминым Антоном Валериевичем, кандидатом химических наук (научная специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцентом, заведующим кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств Института химии и экологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

Диссертация обсуждена, отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических

производств Института химии и экологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (протокол № 3 от 25.09.2025 г.); присутствовало на заседании 17 чел, результаты голосования: «за» - 17 чел., «против» - 0 чел., «воздержался» - 0 чел.; решение принято единогласно.

Заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств Института химии и экологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент



А.В. Кузьмин



Собственноручную подпись
А.В. Кузьмина заверяю.
Ведущий специалист по кадрам
Л.В. Гудкова

Вход. № 05-8576
« 02 » 10 2025 г.
подпись *Л.В. Гудкова*

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет». Адрес: 610000, РФ, Приволжский федеральный округ, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, д.36. Тел. 8 (8332) 742-630, e-mail: info@vyatsu.ru, сайт: <http://www.vyatsu.ru>