

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сироджидинова Муниджона Эркинджоновича на тему «Анодное поведение и окисление сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Актуальность темы диссертации. Разработка анодных защитных протекторов и покрытий для увеличения срока эксплуатации стальных и металлических конструкций остается достаточно сложной задачей. Многообразие и сложность коррозионных процессов, протекающих при контакте материалов с окружающими средами затрудняют разработку теоретических подходов, позволяющих осуществлять в полной мере осознанный выбор состава и способов получения эффективных анодных протекторов и защитных покрытий. Исследования коррозионно-электрохимических свойств металлов и сплавов, влияния агрессивных сред на характер протекания процессов взаимодействия являются научной базой для создания учения о коррозии и защите стальных и металлических изделий, сооружений и конструкций. В этой связи актуальность темы диссертационного исследования очевидна и не вызывает никаких сомнений.

Цель работы заключается в исследовании влияния легирующих добавок галлия, индия и таллия на анодное поведение и окисление сплава Zn55Al и разработке оптимального состава сплавов, которые предназначены в качестве анодных эффективных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

Задачи исследования: исследование закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH; изучение влияния легирующих добавок на микроструктуру и различные свойства сплавов; исследование закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса окисления исследуемых сплавов в твердом состоянии; определение фазовых составов продуктов окисления указанных сплавов и установление их роли в механизме коррозионного процесса; оптимизация состава тройных сплавов по комплексу критерию качеств для использования их как покрытий при анодной защите стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Объектом исследования являются цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и металлический галлий (Ga-00), индий (In-00) и таллий (Tl-00). Предметом исследования является синтез, состав, структура и свойства новых анодных Zn-Al сплавов с элементами подгруппы галлия для защиты углеродистых стальных изделий от коррозионного разрушения.

Методы исследования. При изучении анодных и кинетических свойств

тройных сплавов использовались современные методы исследований и соответствующие оборудования как сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS 2100; импульсный потенциостат ПИ-50.1.1; металлографический микроскоп ERGOLUXAMC; термогравиметрические весы и прибора ДРОН-2.0.

Оценка содержания диссертации, её завершенность

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 130 страницах компьютерного набора, включает 44 таблиц, 36 рисунков. Список литературы включает 109 наименований

Во введении обоснованы актуальность, сформулированы цели и задачи научной работы, значимость проводимых исследований, отражены научная и практическая значимость в области материаловедения и технологии новых материалов, описана научная новизна и возможность применения результатов в производство, перечислены положения, выносимое на защиту.

В первой главе диссертации «Анодное поведение и окисление цинково-алюминиевых сплавов в различных средах» приведен анализ имеющихся литературных данных по коррозионной стойкости цинково-алюминиевых сплавов в различных коррозионно-активных средах; высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинк-алюминиевых сплавов; структурные составляющие и фазы в оксидных плёнках на основе Zn-Al сплавов.

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства цинк-алюминиевых сплавов (Zn_{0.5}Al, Zn₅Al, Zn₅₅Al) с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы. Данные о высокотемпературной и электрохимической коррозии сплава Zn₅₅Al с галлием, индием и таллием, используемые при анодной защите от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений в литературе практически отсутствуют.

Вторая глава диссертации «Анодное поведение сплава Zn₅₅Al, легированного галлием, индием и таллием, в коррозионно-активных средах» посвящена исследованию влияния добавок галлия, индия и таллия на анодное поведение сплава Zn₅₅Al, в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Сплавы для исследования были синтезированы в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650÷750°C. Из полученных сплавов отливались в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Температура в ячейке поддерживалась постоянно 20°C с помощью термостата МЛШ-8. Элементный состав сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла ±10⁻³ от измеренной величины. Показано, что добавки Ga, In и Tl оказывают модифицирующее влияние на структуру сплава Zn₅₅Al, то есть с ростом содержания легирующих компонентов наблюдается уменьшение размера зёрен твердых

растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации. Установлено, что микроструктуры легированных сплавов с элементами подгруппы галлия (по 0.01 и 0.1 мас.%) характеризуется мелкозернистую структуру по сравнению с микроструктурой сплава Zn55Al.

Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования исследованных сплавов по мере роста концентрации галлия, индия и таллия (до 0.1 мас.%) в сплаве Zn55Al смещаются в положительную область. Добавки легирующего компонента (более 0.5 мас.%) способствуют смещению данных потенциалов сплава Zn55Al в области отрицательных значений. С ростом агрессивности исследуемой среды наблюдается снижение указанных электрохимических потенциалов. Оценка стойкости сплава Zn55Al с элементами подгруппы галлия к питтинговой коррозии может быть осуществлена путём сопоставления значений стационарных потенциалов свободной коррозии и питтингообразования в одних и тех же условиях исследований. Исследования свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости сплава Zn55Al при легировании галлием, индием и таллием, то есть результаты показывают о способности сплавов к самозалечиванию возникающих в результате коррозии питтинговых поражений.

Добавки легирующих элементов подгруппы галлия уменьшают скорость коррозии сплава Zn55Al в 2-3 раза, соответственно в кислой, нейтральной и щелочной среде при различных значениях pH среды. При переходе от исходного сплава Zn55Al к легированным таллием сплавам, далее к индию и галлием сплавов наблюдается снижение скорости коррозии исследованных сплавов, что коррелируется со свойствами элементов подгруппы галлия. При легировании сплава Zn55Al указанными элементами увеличивается электрохимическая неоднородность, и его коррозионная стойкость определяется природой и количеством легирующих элементов.

Проведённые исследования показали, что добавки галлия, индия и таллия в количествах 0.01-0.1 мас.% повышают анодную устойчивость исходного сплава Zn55Al в кислой, нейтральной и щелочной средах. Разработанные оптимальные составы сплавов могут использоваться в качестве покрытий при анодной защите от коррозии металлических изделий, особенно стальных изделий, конструкций и сооружений в различных агрессивных средах.

В третьей главе диссертации «Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием, в твердом состоянии» приведены результаты исследования влияния легирующих добавок галлия, индия и таллия различной концентрации на кинетику высокотемпературного окисления цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, в атмосфере воздуха.

Динамику изменения истинной скорости окисления и эффективной энергии активации процесса окисления исследуемых сплавов построен при температуре 523 К, соответствующий 10 и 20 минутам процесса окисления. Кривые процесса окисления характеризуются монотонным повышением

скорости окисления и снижением энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве Zn55Al. Результаты исследования влияния добавок галлия, индия и таллия на кинетику процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al показывают, что при переходе от сплавов легированных галлием к сплавам с индием, далее к сплавам с таллием наблюдается повышение истинной скорости окисления исследованных сплавов, что сопровождается уменьшением эффективной энергии активации процесса окисления. Выявлено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды Al_2O_3 , ZnO, Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Ga_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot In_2O_3$. Образование данных оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с температурой, активностью компонентов сплава, свободной энергии и т.д. Также, если объём образующего оксида меньше, чем объём металла, то можно ожидать получения пористой плёнки. В данном случае процесс окисления протекает в диффузионном режиме. При диффузии атомов металла сквозь оксидную плёнку наружу зоной роста плёнки будет внешняя поверхность плёнки и, наоборот, если сквозь плёнку диффундирует, главным образом, кислород, то зоной роста плёнки будет граница между плёнкой и металлом.

Таким образом, диссертационная работа завершается выводами, списке литературы и приложениями.

Достоверность результатов исследования опирается на конкретно поставленную задачу. Множество научных экспериментальных работ по производству сложных осесимметричных поковок, применение метода математического планирования, а также переработка результатов эксперимента проводились с использованием современных оборудований, методов, техники и технологий.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что впервые было проведено комплексное физико-химическое и коррозионно-электрохимическое исследование влияния структуры, фазового состава, коррозионной среды и легирующих добавок элементов подгруппы галлия на анодное поведение и окисление сплава Zn55Al; установлены закономерности изменения кинетических и анодных характеристик сплавов к коррозии.

Легирование сплава Zn55Al галлием в пределах концентрации (0.01-0.1 мас.%) способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область. При переходе от сплавов с галлием к индию и таллию потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов уменьшаются в кислых, нейтральных и щелочных средах. При повышении концентрации легирующего компонента (более 0.5 мас.%) в сплаве Zn55Al наблюдается сдвиг данных потенциалов в область отрицательных значений. Скорость коррозии сплавов, легированных элементами подгруппы галлия в 2-3 раза меньше, чем сплава Zn55Al. Особенно, положительно влияют добавки галлия и индия в пределах изученной концентрации, то есть повышают коррозионную стойкость

исходного сплава в кислых, нейтральных и щелочных средах. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, а истинная скорость имеет порядок 10^{-4} . Показано, что добавки галлия, индия и таллия в диапазоне концентрации 0.01-0.1 мас.% несколько увеличивают окисляемость сплава Zn55Al и соответственно рекомендуются в качестве анодных защитных покрытий стальных изделий и конструкций от коррозионного разрушения.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что легирование промышленного сплава Zn55Al с галлием, индием и таллием (по 0.01÷0.1%) приводит к улучшению его технологические и эксплуатационные свойства. Введение третьего компонента (по Ga, In, Tl) в количествах 0.01÷0.1% в состав сплава Zn55Al способствует уменьшению скорости коррозии в 2-3 раза, что способствует повышению срока службы деталей в производственных условиях.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов, полученных по анодному поведению и окислению сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием, были получены малый патент Республики Таджикистан ТД № 1116 и внедрены в производство следующие результаты (копии утвержденных актов внедрения результатов прилагается в приложение диссертации): На предприятии ООО «Нокили ТАЛКО» г. Душанбе по монтажу и прокладке кабельно-проводниковой продукции внедрены новые цинково-алюминиевые сплавы, разработанные в качестве антикоррозионных покрытий стали (с 10 января по 10 марта 2022 года). Результат составляет 9,4 доллара (12 сомон 70 дирам) за 1 м² защищаемой поверхности за счет снижения скорости коррозии стальной кабельных лотков в 2-3 раза.

Замечание по диссертационной работе

1. Автор в работе не поясняет почему добавка взята в количестве до 1,0 мас.% рассеянного редкого металла (Ga, In, Tl) и не будут ли свойства сплавов улучшаться если взять большее количество добавки.

2. На страницах 91-93 диссертации показано, что с увеличением температуры константа скорости процесса (K) увеличивается, однако в тексте указывается на уменьшение окисляемости изученных сплавов.

3. Не ясно, в чём заключается механизм действия легирующих добавок элементов подгруппы галлия на анодное поведение сплава Zn55Al – основа защитного покрытия.

4. В таблицах 2.4-2.6 диссертации представлены обозначения величин коррозионных потенциалов в краткой форме. Необходимо было расшифровать их в полной мере пояснений.

Отмеченные недостатки и вопросы, возникшие в ходе ознакомления с работой, направлены на уточнение частных вопросов и не влияют на главные научные и практические результаты диссертации.

Публикации. Содержание диссертации в достаточной мере отражает поставленную цель и задачи, носит логический, завершённый характер. По результатам исследований опубликовано 14 работ, в том числе 6 статьи в

журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; 3 статьи в других изданиях; 4 статьи в материалах международных и республиканских конференций. В автореферате диссертации изложены основные положения и выводы, показан вклад автора в проведенное исследование, степень новизны и практическая значимость результатов исследования, обсуждены полученные данные.

Заключение

Диссертационная работа Сироджидинова М.Э. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на современном научном уровне. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.17 – материаловедение (технические науки) по пунктам 1, 2, 3, 10, 11, 12. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с ГОСТ Р7.0.11-2011 (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу). Полученные автором результаты исследования достоверны, выводы и заключения верны.

Диссертационная работа Сироджидинова М.Э. на тему «Анодное поведение и окисление сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием» имеет внутреннее единство и соответствует установленным критериям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842, а ее автор - Сироджидинов Мунирджон Эркинджонович достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

**Официальный оппонент,
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Материаловедение,
металлургические машины и оборудование»
Таджикского технического университета
имени академика М.С. Осими**



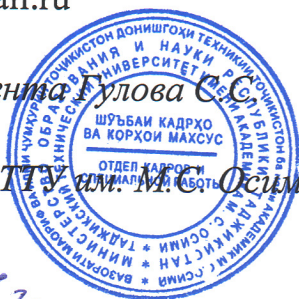
Гулов С.С.

Почтовый адрес: 734042, Республика Таджикистан,
город Душанбе, проспект академиков Раджабовых 10,
Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими

Телефон: (+992) 100-80-52-17

E-mail: gulov72@mail.ru

Подпись к.т.н., доцента Гулова С.С.
заверяю:
Начальник ОК и СР ТТУ им. М.С. Осими



Кодирзода Н.Х.

25.12.2024г.