

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Иброхимова Пайрава Рустамовича на тему: «Анодное поведение и окисление цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)

**Актуальность темы диссертации.** Разработка 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 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 металлов. В этой связи актуальность темы диссертационного исследования очевидна и не вызывает никаких сомнений.

**Цель работы** заключается в исследовании анодного поведения и окисления цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом в различных коррозионных средах и разработка оптимального состава образцов сплавов, которые предназначены в качестве анодных покрытий и литых протекторов для защиты углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного или эрозионного разрушения.

**Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представляется к защите**

Диссертационная работа Иброхимова П.Р. выполнена на грани научных специальностей 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении) и соответствует их **паспорту специальности (технические науки):**

- **по паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по следующим пунктам:**

**п.1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии.** В диссертации изложены теоретические аспекты коррозионных исследований: доказательства влияния структуры, фазового состава,



зависимость температуры, коррозионной среды и концентрации легирующих добавок на анодное поведение и окисление цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ ; закономерности изменения параметров химической и электрохимической коррозии цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  с хромом, марганцем и молибденом;

**п.2.** *Электрохимические, химические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии.* Потенциостатическим и термогравиметрическим методами исследовано анодное поведение и окисление цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом: установлено, что добавки хрома, марганца и молибдена в пределах 0.01-0.1 мас.% в 2-3 раза повышают коррозионную стойкость цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , используемые при анодной и протекторной защите от коррозии изделия и конструкция из углеродистой стали; показано, что добавки хрома и молибдена в пределах 0.01-0.1 мас.% значительно уменьшают окисляемость цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  и им принадлежат самые максимальные значения эффективной энергии активации процесса окисления; установлено, что повышение анодной устойчивости цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  достигается его легированием хромом, марганцем и молибденом в диапазоне рН коррозионной среды от 3 до 10;

**п.4.** *Электрохимические, химические и комбинированные методы обработки поверхности материалов.* Потенциостатическим и термогравиметрическим методами установлены закономерности изменения электрохимических и химических характеристик коррозии легированных сплавов третьим компонентом. Рентгенофазовым анализом определено, что при окислении исследованных сплавов на их поверхности образуются защитные оксидные пленки, состоящие из смеси оксидов  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mo_2O_3$ ,  $ZnO \cdot Cr_2O_3$  и  $ZnO \cdot Mo_2O_3$ ;

**п.6.** *Структура и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов.* Металлографическим методом исследовано микроструктуры исследованных сплавов: показано, что добавки легирующего компонента оказывают модифицирующее влияние на структуру цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , приводящее к уменьшению размера зерен твердых растворов цинка в алюминии ( $\alpha-Al$ ) и алюминия в цинке ( $\gamma-Zn$ ); выявлено, что с ростом легирующего компонента (Cr, Mn, Mo) в образцах сплавов наблюдается и его глобуляризация; установлено, что хром и молибден значительно измельчают структуру сплава  $Zn_{0.5}Al$ ; найден фазовый состав продуктов окисления исследованных сплавов и показано, что окисления полностью определяется физико-химическими параметрами оксидных фаз и природой добавки.



- по паспорту специальности 05.02.01 - Материаловедение (в машиностроении) по следующим пунктам:

**п.1.** Установление закономерностей физико-химических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах. Установлены закономерности изменения анодных и протекторных характеристик цинкового сплава Zn0.5Al в зависимости от концентрации хрома, марганца и молибдена, коррозионной среды, температуры особенностей структуры и состояния поверхности сплавов, природы и свойства самого легирующего компонента. Определено, что механизм окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости с истинной скоростью порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Выявлено, что наиболее перспективным для устойчивого к окислению защитного покрытия изделия из углеродистой стали, считается сплав Zn0.5Al, содержащий хром и молибден;

**п.9.** Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов. Исследованием сплавов в кислых, нейтральных и щелочных коррозионных средах в режиме развёртки потенциала со скоростью 2 мВ/с установлено, что добавки хрома, марганца и молибдена в количествах концентрации 0.01-0.1 мас.% в 2-3 раза уменьшают скорость коррозии цинкового сплава Zn0.5Al. Определено, что при переходе от легированных хромом сплавов к сплавам с молибденом скорость коррозии сплавов снижается, а далее к сплавам с марганцем несколько растёт. Установлено, что повышение коррозионной стойкости цинкового сплава Zn0.5Al достигается его легированием хромом, марганцем и молибденом в диапазоне pH коррозионной среды от 3 до 10.

#### ***Объекты и методы исследования, использованная аппаратура***

В качестве исходного материала в работе использовались цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (марки ХЧ), марганцем и молибденом (марок МЧ) (по 2% Cr, Mn, Mo). Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS 2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп ERGOLUX АМС), рентгенофазовым (ДРОН-3.0) и термогравиметрическими методами

#### ***Структура, содержание и объём диссертации***

Диссертация состоит из введения, общая характеристика работы, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложения, изложена на 136 страницах компьютерного набора, включает 34 таблиц, 51 рисунок, 126 библиографических наименований.



*Во введении* изложены предпосылки и степень изученности научной проблемы, обоснована актуальность и необходимость проведения исследования.

*В первой главе* «Коррозионное поведение цинка и цинк-алюминиевых сплавов в различных средах» приведен анализ имеющихся литературных данных по коррозионной стойкости цинка в различных средах; анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах; высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинка и цинк-алюминиевых сплавов.

*Во второй главе* приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа состава синтезированных сплавов и потенциодинамического исследования анодного поведения цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислых ( $pH=1$ : 0.1н; 2: 0.01н; 3: 0.001н), нейтральных ( $pH=7$ : 3%; 0.3%; 0.03%) и щелочных ( $pH=10$ : 0.001н; 11: 0.01н; 12: 0.1н) средах электролитов  $HCl$ ,  $NaCl$  и  $NaOH$ . Показано, что скорость коррозии цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  уменьшается в 2-3 раза при легировании его хромом, марганцем и молибденом (0.01-0.1 мас.%). Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующих компонентов и электролита. Металлографическим методом изучены микроструктуры исследованных сплавов. Показано, что легирующие элементы, особенно хром и молибден значительно измельчают структуру цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ . Сплав с марганцем имеет наиболее крупную структуру, чем сплавы с хромом и молибденом.

*Третья глава* посвящена исследованию кинетики окисления указанных сплавов, в твердом состоянии. Методом термогравиметрии установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав  $Zn_{0.5}Al$  с марганцем имеют минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные хромом - максимальные значения энергии активации и наименьшей скоростью окисления. Сплав с молибденом занимает промежуточное положение. Добавки хрома и молибдена значительно уменьшают окисляемость цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ . Фазовый состав продуктов окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$  с хромом, марганцем и молибденом определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов цинка, алюминия и легирующего компонента.



**Научная новизна исследования.** Потенциостатическим методом в кислых, нейтральных и щелочных средах от рН среды установлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов смещаются в область отрицательных значений, особенно в кислых и щелочных средах, а смещение коррозионно-электрохимических потенциалов в сторону положительных значений имеет место в нейтральной среде для сплавов с хромом. Установлено, что добавки хрома, марганца и молибдена в пределах 0.01-0.1 мас.% в 2–3 раза повышают анодную устойчивость цинкового сплава Zn0.5Al.

Термогравиметрическим методом показано, что механизм окисления сплавов систем Zn0.5Al-Cr (Mn, Mo), в твёрдом состоянии подчиняются формально-кинетическому закону роста оксидной защитной плёнки – гиперболе. С повышением температуры и содержания хрома и молибдена (0.01-0.1 мас.%) в цинковом сплаве Zn0.5Al окисляемость сплавов заметно уменьшается. Добавки марганца в пределах изученной концентрации (0.01-1.0 мас.%) несколько повышает окисляемость цинкового сплава Zn0.5Al. Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с марганцем к сплавам с молибденом, далее к сплавам с хромом увеличивается.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al, содержащего хрома, марганца и молибдена, и их роль в механизме коррозионного процесса. Определено, что продукты коррозии исследованных сплавов состоят из смеси защитных оксидных плёнок – ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO·Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Практическая ценность исследования.** На основании выполненных экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации хрома, марганца и молибдена в сплаве Zn0.5Al, отличающихся коррозионной стойкостью. Сплавы могут использоваться как эффективных анодных покрытий и литых протекторов для защиты углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного или эрозийного разрушения.

**Достоверность диссертационных результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных приборов и методов анализа структурных свойств полученных новых материалов. Проведена оценка погрешностей экспериментальных результатов с использованием современных методов. Математическая и статистическая



обработка экспериментальных результатов выполнялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

***Соответствие автореферата содержанию диссертации.***

В автореферате диссертации изложены основные положения и выводы, показан вклад автора в проведенное исследование, степень новизны и практическая значимость результатов исследования, обсуждены полученные данные. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

***Положения, выносимые на защиту:***

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом;
- результаты исследования влияние легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на анодное поведение цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , в кислых, нейтральных и щелочных средах различной концентрации от pH среды;
- результаты исследования кинетики окисления цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературной коррозии цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  с хромом, марганцем и молибденом.

***Личный вклад соискателя*** заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

***Публикации и патенты.*** Содержание диссертации в достаточной мере отражает поставленную цель и задачи, носит логический, завершённый характер. По теме диссертации опубликованы 8 научных статей, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Журнал физической химии (Scopus)», 4 статьи в материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан (TJ № 1028) на составы разработанных сплавов.

Судья по научным выводам диссертации, опубликованным научным трудам следует отметить, что научная квалификация соискателя вполне соответствует искомой ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении).



***По работе имеются следующие вопросы и замечания:***

1. Какова взаимосвязь между эффективностью модифицирующего воздействия легирующего компонента и анодной устойчивости исходного сплава – основа защитного покрытия и протектора?
2. С какой целью коррозионные исследования сплавов соискателем проведены в кислой, нейтральной и щелочной среде?
3. Диссертационная работа местами не лишена отдельных грамматических и стилистических ошибок.

Отмеченные вопросы и замечания, возникшие в ходе ознакомления с диссертацией, направлены на уточнение частных вопросов и не влияют на оценки результаты диссертации.

***Заключение***

Диссертационная работа Иброхимова П.Р. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на современном научном уровне. Полученные соискателем результаты исследования достоверны, заключения и рекомендации к их применению верны.

В целом, диссертация Иброхимова Пайрава Рустамовича на тему: «Анодное поведение и окисление цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016г., №505, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении).

**Официальный оппонент,  
кандидат технических наук, доцент,  
декан факультета механизации сельского  
хозяйства Таджикского аграрного  
университета им. Ш. Шотемура**

**Мирзоев Ш.И.**

*Адрес:* 734003, Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 146

*Телефон:* (+992) 919 70 14 26

*E-mail:* mirzoev.shamsulo@mail.ru

Подпись к.т.н., доцента Мирзоева Ш.И. **заверяю:**

Начальник ОПО и К Таджикского аграрного  
университета им. Ш. Шотемура



**Тагоева М.**