

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Обидова Зиёдулло Рахматовича «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность избранной темы диссертации

Актуальность темы исследований, выбранной соискателем, сомнений не вызывает. Она обусловлена необходимостью детализации химико-технологических основ процесса противокоррозионной защиты черных металлов покрытиями из сплавов цветных металлов в ходе эксплуатации изделий в различных агрессивных средах, прежде всего газовых кислородсодержащих, причем при повышенных температурах. В данном исследовании сосредоточено на сплавах системы Zn-Al, содержащих 5 и 55 мас.% алюминия (Гальфан I и II, соответственно). Второй, не менее важный аспект – необходимость повышения коррозионной стойкости самих покрытий из Zn, Al – сплавов путём введения в них легирующего металлического компонента. Данный аспект проблемы далеко не прост. Природа и концентрация легирующего металла, как убедительно показано в работе, достаточно сильно, причем по-разному, оказывает влияние на комплекс основных характеристик изучаемой бинарной системы Zn-Al: коррозионно-электрохимических (в тестовых средах, выбранных для испытаний), высокотемпературное окисление, теплофизических и термодинамических функций, а также заметно проявляется в анодном поведении изученных тройных систем. Последнее особо важно, ибо сама коррозионная стойкость покрытий, как следует из данных по потенциалам коррозии и форме вольтамперограмм, прежде всего, определяется кинетикой анодной реакции.

Автором достаточно детально и критично проанализированы данные работ, представленных в литературе по рассматриваемой проблеме.

Отмечено, что равновесные диаграммы состояния тройных систем Zn-Al-РЗМ (редкоземельные металлы) и Zn-Al-ЩЗМ (щелочноземельные металлы) в целом неплохо изучены, как и диаграммы состояния бинарных систем на основе Zn и Al с РЗМ и ЩЗМ. Однако ситуация с коррозионно-электрохимическими и теплофизическими характеристиками, значениями основных термодинамических функций (G , H , S), характером их температурной зависимости в достаточно широкой области (300-650 К) кинетикой высокотемпературного окисления и анодным поведением не только тройных систем, но даже исходных бинарных ($Zn_{50}Al$ и $Zn_{55}Al$) является гораздо более сложной – имеющиеся данные обрывочны либо вовсе отсутствуют. Последнее лишний раз свидетельствует о научной актуальности исследований, выполненных соискателем в рамках диссертационной работы в области технологии электрохимических процессов и защита от коррозии многокомпонентных металлических систем и практическое использование результатов вполне очевидно и обсуждается далее.

Общие принципы построения и структура работы

Диссертационная работа изложена на 300 страницах компьютерного набора, включая 115 таблиц, 162 рисунок и 171 наименование литературных источников. Помимо Введения, Обзора литературы (Глава 1) и Выводов, диссертационная работа содержит три больших экспериментальных главы, посвященных исследованию коррозионно-электрохимических свойств (Глава 2), кинетике высокотемпературного окисления (Глава 3), теплофизических свойств и получению термодинамических функций (Глава 4) сплавов. В работе большое внимание уделено вопросам анодной устойчивости изученных сплавов. Поскольку каждая из глав начинается вводным разделом, посвященным методике соответствующих измерений, аппаратуре, способам представления и обработки данных, то отдельного методического раздела диссертационная работа не содержит. Учитывая, что изученные соискателем характеристики различных систем достаточно разноплановы, такое

построение следует признать удачным, безусловно облегчающим восприятие материала.

Серьёзная проблема, как можно полагать, которая стояла перед соискателем – как структурировать и изложить работу, построенную на анализе различных характеристик большого числа схожих систем – по процессам (при последовательном рассмотрении всех двойных и тройных сплавов) или же по группам сплавов (с рассмотрением в каждой серии коррозионно-электрохимических, теплофизических и анодных параметров). И тот и иной путь имеет свои достоинства и недостатки. Автор выбрал первый подход, с чем в целом можно согласиться, несмотря на неизбежную монотонность в изложении полученных данных; последнее находит свое отражение не только в оглавлении, но и в стиле представления материала. Тем не менее следует признать, что способ представления материала достаточно оптимален, особенно с учётом его специфики (очень большое число изучаемых объектов). Ситуация облегчается тем, что каждая из глав заканчивается обобщающим разделом, позволяющим оценить и сопоставить данные по различным системам с единых позиций; наличие такого раздела безусловно следует поставить в заслугу соискателю.

Степень обоснованности и достоверности основных результатов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В основе большинства выводов и положений, сформулированных соискателем, лежит комплекс систематических экспериментальных исследований, полученных апробированными методами (дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ), причем на современном научном оборудовании. Часть исследований выполнена на оригинальных, разработанных в соавторством установках. В частности, прибор для измерения теплоемкости твёрдых тел в режиме «охлаждения» защищен патентом Республики Таджикистан, это немаловажно. Все опытные данные неоднократно дублировались, после чего подвергались статистической обработке. Точность измерений, судя по

количеству значащих цифр в приведенных характеристиках, достаточно высока для того, чтобы признать основные выводы и заключения работы вполне обоснованными.

Научная новизна и значимость работы. На основе проведенных исследований автором: установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды; выявлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов в твердом состоянии; установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов и показана их роль в механизме окисления; определены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции легированных сплавов; получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения изученных сплавов.

Автором разработаны оптимальные составы легированных цинк-алюминиевых сплавов, которые защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран и проведены их опытно-промышленные испытания в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси Исфахана Исламской Республики Иран (Акт испытания №998 от 17.07.2011г.). Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1 м² защищаемой поверхности.

Результаты работы отражены в 67 научных публикациях, из которых 2 монографии, 29 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и в 36 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 9 малых патентов

Республики Таджикистан и 1 патент Исламской Республики Иран.

Диссертация Обидова З.Р. соответствует *паспорту специальности 05.17.03-Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (химические науки)*. В частности, коррозия и противокоррозионная защита конструкционных материалов; электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и т.д.

Научный аспект работы наиболее полно отражен в положениях, выносимых на защиту. Отметим лишь основные и принципиально важные для **специальности 05.17.03**, по которой выполнена диссертация:

- впервые установленные общие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик и микроструктуры (прежде всего в области потенциалов пассивации) сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). В частности, установлено, что потенциал свободной коррозии ($E_{св.корр.}$), как для нелегированных, так и для легированных сплавов, во времени смещается в положительную область по мере выдержки в различных электролитах от рН среды. Определено, что увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале рН среды; выявлено, что потенциалы коррозии ($E_{корр.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) цинк-алюминиевых сплавов (0.005-0.05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости гальфановых сплавов, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH при различных значениях рН среды; установлено, что легирование цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами IIА группы периодической таблицы (до 0.05 мас.%), способствует уменьшению скорости коррозии исходных сплавов в 2–3 раза, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах;
- роль природы и концентрации легирующего компонента (РЗМ, Be, Mg, ЦЗМ) в формировании кинетических и энергетических параметров

газофазного окисления кислородом сплавов Zn5Al и Zn55Al; по данному направлению получен ряд иных важных и новых результатов; установлен формально-кинетический закон окисления сплавов (гиперболический); получены данные по значениям кажущейся энергии активации;

- данные о химическом и фазовом составе продуктов окисления Zn-Al сплавов, прежде всего легированных, особенно при высоких температурах; найден фазовый состав продуктов окисления нелегированных и легированных сплавов и показано, что кинетика окисления полностью определяется физико-химическими параметрами оксидных фаз и природой добавки;

- выявлена, что повышение температуры приводит, как правило, к росту удельной теплоемкости не только двойных, но и тройных легированных сплавов; получены количественные данные по значениям H, S и G и выявлен различный характер их температурной зависимости. Детально обсуждается влияние Be и Mg на энтальпию растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al;

- потенциостатическими и потенциодинамическими исследованиями детализирована роль pH в формировании скорости коррозии на самих сплавах Zn5Al и Zn55Al, а также легированных различными добавками; впервые получен и обобщен обширный комплекс данных по скоростям коррозии, природе и кристаллической структуре трехкомпонентных металлических систем на основе цинк-алюминиевых сплавов; вскрыт характер воздействия добавок на структурное состояние сплавов.

Замечания по диссертационной работе:

1. Основные положения, выносимые на защиту, следовало бы формулировать в форме обобщающих научных заключений, и не сводить к безликому перечислению (закономерности изменения; результаты определения; результаты анализа и т.д.). Накопленный соискателем материал вполне позволяет подняться до уровня серьезных научных обобщений.

2. Автор неоднократно указывает (стр. 205 и в других местах), что в работе «получены уравнения температурной зависимости физико-химических»,

причем для всей совокупности изученных двойных и тройных систем. Хотя, вывод этих же зависимостей теоретическим путём – гораздо более сложная задача, которая соискателем и не ставилась.

3. Огромный массив опытных данных, полученных вполне корректно, обсуждается сугубо на качественном уровне: тот или иной параметр повышается, снижается, слабо зависит и т.п. Хотелось бы видеть более глубокое обоснование найденных зависимостей, возможно с привлечением методов квантовой химии.

Данные замечания больше носят характер пожеланий. Они не влияют на общее положительное впечатление от работы, ибо не затрагивают смысл основных выводов.

Возможность практического использования результатов работы

С практической точки зрения ценность выполненного З.Р. Обидовым исследования прежде всего связана с научным обоснованием выбора легирующего компонента и установлением его оптимальной концентрации, превышение которой снижает коррозионную стойкость защитного покрытия на изделиях из черных металлов. Новизна данного аспекта работы подтверждена наличием девяти патентов Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран на легирование сплавов определенного состава, использование которых в качестве защитных покрытий (анодного типа) вполне эффективно и сопровождается значимым экономическим эффектом. Результаты могут быть использованы Министерством промышленности и новых технологий Республики Таджикистан и Государственном научно-экспериментальном и производственном учреждении АН Республики Таджикистан.

Заключение

Диссертация З.Р. Обидова «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения» является законченной научно-исследовательской работой. В ней на основании самостоятельно выполненных автором экспериментальных исследований решена актуальная научная проблема в

области технологии электрохимических процессов и защита от коррозии, связанная с существенным повышением эффективности действия защитных покрытий (анодного типа) из сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных малыми добавками редкоземельных металлов и элементов ПА группы периодической таблицы.

Публикации автора вполне отражают содержание диссертационной работы, которая опубликована в научных ведущих рецензируемых журналах и апробирована в ходе выступлений соискателя на конференциях различного уровня. Автореферат согласуется с текстом диссертации.

Диссертация Обидова З.Р. соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016г. №505 предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Автор диссертационной работы – Обидов Зиёдулло Рахматович – заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор,

главный научный сотрудник

Агентства по ядерной и радиационной

безопасности АН Республики Таджикистан

- Х.М. Назаров -

Назаров Х.М.

Адрес: 734003, Республика Таджикистан, г.Душанбе,

ул. Хамза Хакимзаде 17 а

Телефон: +992 918 67 64 44, E-mail: holmurod18@mail.ru



Подлинность подписи д.т.н.,

профессора Назарова Х.М. подтверждаю

Ученый секретарь Агентства по ядерной

и радиационной безопасности АН

Республики Таджикистан, к.т.н.

- [Handwritten signature] -

Ахмедов М.З.