

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Обидова Зиёдулло Рахматовича на тему «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 темы диссертации.

Разработка защитных покрытий для увеличения срока эксплуатации 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 защитных покрытий. Исследования коррозионно-электрохимических и физико-химических 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. Тематика диссертации нашла отражение и включена в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г.» и в «Программу внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015 г.».

Выбор составов новых защитных покрытий для стальных изделий, конструкций и сооружений обоснован комплексным использованием современных и оригинальных методов исследования коррозионно-электрохимических свойств металлических систем и базируется на результатах анализа полученных данных.

Целью диссертационной работы является разработка оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (ЩЗМ - Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (РЗМ - Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, предназначенными в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Структура, содержание и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из четырех глав, введения, литературного обзора, основных результатов, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 300 листах текста, включая 115 таблиц, 162 рисунка и 171 наименование литературных источников.

В первой главе приведены литературные сведения по структурообразованию и свойствам цинка, алюминия, бериллия, магния, щелочноземельных и редкоземельных металлов и сплавов с их участием, а также по окислению и коррозионно-электрохимическому поведению анодных защитных цинк-алюминиевых покрытий. Сделано обобщённое заключение и поставлены задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ

и элементами ПА группы периодической таблицы в электролитах HCl, NaCl и NaOH, в зависимости от pH среды. Выявлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов с ростом концентрации легирующего элемента (0,005-0,05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости базовых сплавов Zn5Al и Zn55Al, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности сплавов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной. В диапазоне pH сред от 3 до 9, потенциостатическим методом установлено уменьшение в 2-4 раза скорости коррозии исследованных сплавов при легировании базовых составов легирующего компонента в пределах концентрации 0,005-0,05 масс.%. Наиболее активно повышают устойчивость к коррозии Sc, Ce, Y, Be, Sr, добавки которых значительно измельчают структуру покрытия.

Третья глава посвящена исследованию кинетики высокотемпературного окисления выше указанных сплавов, в твердом состоянии. Методом термогравиметрии установлено, что бериллий, магний и ЦЗМ незначительно увеличивают окисляемость сплавов, а РЗМ, особенно скандий и церий, значительно уменьшают. Наиболее эффективными легирующими компонентами, снижающими скорость окисления исходных сплавов, являются скандий, церий, бериллий и стронций. Кажущиеся (эффективные) энергии активации, вычисленные по данным кинетических исследований окисления сплавов, находятся в соответствии с устойчивостью при взаимодействии с кислородом воздуха. Низким значениям энергии соответствует большая склонность к окислению. Определены фазовые составляющие продуктов окисления тройных сплавов на основе Zn-Al и выбранных легирующих добавок и показана их роль в ходе процесса взаимодействия с кислородом воздуха.

В четвертой главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов Zn-Al-РЗМ (Be, Mg, ЦЗМ). На основе анализа установлено, что с ростом температуры в диапазоне 300-650 К теплоемкость сплавов возрастает. На величину теплоемкости сплавов влияет величина удельной теплоемкости добавок из ряда РЗМ. Теплоемкость снижается с увеличением порядкового номера элемента. Показано, что введение в исходные сплавы Be и Mg приводит к значительному уменьшению энтальпии растворения. Найдено, что с ростом температуры и увеличением доли РЗМ и элементов ПА группы периодической системы в сплавах с Zn5Al и Zn55Al энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергия Гиббса при этом уменьшается.

Следует отметить, поставленные в работе цели и задачи достигнуты и решены в достаточном объеме.

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

Диссертация Обидова З.Р. отвечает **формуле специальности 05.17.03** - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» -- наука о превращениях вещества на межфазных границах и в объеме различных фаз

под влиянием физических и химических сил и способах управления этими процессами. 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 установлены общие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик и микроструктуры (прежде всего в области потенциалов пассивации) исследованных сплавов: потенциал стационарной коррозии, как для нелегированных, так и для легированных сплавов, во времени смещается в положительную область по мере выдержки в кислых, нейтральных и щелочных средах; увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала коррозии изученных сплавов, соответственно во всем интервале рН среды; потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов с добавками легирующего компонента (0,005-0,05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах; легирование цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (до 0,05 мас.%) способствует уменьшению скорости коррозии базовых сплавов в 2-3 раза, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах;

- роль природы и концентрации легирующего компонента в формировании кинетических и энергетических параметров газофазного окисления кислородом изученных; по данному направлению получен ряд иных важных и новых результатов; установлен гиперболический закон окисления сплавов; получены данные по значениям кажущейся энергии активации;

- данные о химическом и фазовом составе продуктов окисления цинк-алюминиевых 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;

- потенциодинамическими исследованиями детализирована роль рН в формировании скорости коррозии на базовых 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 цинка и алюминия; вскрыт характер воздействия добавок на структурное состояние сплавов.

Это, безусловно, даёт основание присудить соискателю ученую степень доктора по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (химические науки)».

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

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных приборов и методов анализа структурных свойств полученных новых материалов. Проведена оценка погрешностей экспериментальных результатов с использованием современных методов математической обработки и соответствующего программного обеспечения.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Научная новизна.

На основе проведенных исследований автором установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик выше указанных сплавов 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 базовых 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 впервые:

- синтезированы и проанализированы сплавы Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и Be, Mg, Ca, Sr, Ba в твердом состоянии;
- установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания редкоземельных металлов и элементов IIА группы периодической таблицы в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды;
- выявлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления легированных цинк-алюминиевых сплавов в твердом состоянии;
- установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и элементы IIА группы периодической таблицы, и показана их роль в механизме окисления;
- определены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, ЦЗМ, РЗМ) и Zn55Al-Be (Mg, ЦЗМ, РЗМ);
- получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием;
- методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микрорентгеноспектрального анализа элементного состава исследована микроструктура легированных сплавов и эффекты модифицирующего воздействия легирующих металлов.

Практическая ценность работы:

Разработанные оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран и проведены их опытно-промышленные испытания в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали (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.

Разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 510) используется в научных и учебных процессах на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими.

Публикации. Содержание диссертации в достаточной мере отражает поставленную цель и задачи, носит логический, заверченный характер. Результаты работы отражены в 67 печатных работах, включая 2 монографии, 29 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан. Работа также апробирована на международных и республиканских конференциях различного уровня. Получено 9 патентов Республики Таджикистан и один патент Исламской Республики Иран.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, нахождении способов и решении поставленных задач, модернизации установки, подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях, статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Соответствие автореферата содержанию диссертации.

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

Недостатки диссертационной работы:

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Из анализа исследований, приведенных на стр. 106 диссертации и стр. 11 автореферата не ясно, в связи с чем коррозионные исследования проводятся в среде электролита NaCl, хотя в работе используется и другие электролиты.

2. Не понятно, почему в работе не приведены данные о коэффициенте теплового термического расширения сплавов, столь необходимые при анализе работе пары «сталь – покрытия», которые представляют большой интерес при проектировании технологии их нанесения.

3. Результатами исследований, приведенные в табл. 2-4, стр. 12-14 автореферата и табл. 2.6-2.8, стр. 71-73 диссертации выявлена взаимосвязь между эффективностью модифицирующего воздействия скандия и цинк-алюминиевых сплавов. Не понятно, почему подобные результаты не приведены

для других легирующих компонентов - Zn5Al и Zn55Al, которые составляют основу защитных покрытий.

4. В работе не изучена окисляемость жидких цинк-алюминиевых сплавов, легированных указанными элементами периодической таблицы. Сравнительное исследование окисляемости жидких и твердых сплавов представила бы более подробную информацию касательно определения свойств данных сплавов.

5. Из п. 8 вывода не понятно, как определялась экономия от использования разработанных покрытий, если учесть тот факт, что при введении в базовое покрытие третьего компонента можно ожидать лишь повышение стоимости покрытий.

6. В списке литературы по диссертации встречаются отдельные ссылки, составленные не по ГОСТу.

В работе также местами имеются грамматические и стилистические погрешности. Однако, несмотря на учет фактора языкового барьера, трудностей с пониманием изложенного материала не возникало.

Отмеченные недостатки и вопросы, возникшие в ходе анализа диссертационной работы, направлены в основном на уточнение частных вопросов и негативно не влияют на позитивную оценку главных научных и практических результатов диссертационной работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

Результаты исследования могут быть использованы Министерством промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Государственными научно-экспериментальными и производственными учреждениями АН Республики Таджикистан, металловедами и производственниками, а также аспирантами и магистрантами вузов химического и металлургического профиля, занимающихся вопросами синтеза новых сплавов на основе цинка и алюминия и изучением их коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств.

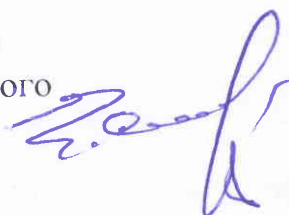
Заключение.

Диссертация Обидова З.Р. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на современном научном уровне. В работе приведены важные результаты, позволяющие отнести их к решению крупной научной проблемы. В частности, на основании самостоятельно выполненных автором экспериментальных исследований решена актуальная научная проблема в области технологии электрохимических процессов и защиты от коррозии. Разработанные автором составы новых коррозионностойких сплавов с существенным повышением эффективности действия анодных защитных покрытий из сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных малыми добавками редкоземельных металлов и элементов ПА группы периодической, могут успешно использоваться для увеличения срока эксплуатации стальных конструкций и изделий. Полученные автором результаты, а также выводы и заключения достоверны.

Анализ диссертации и автореферата даёт основание считать, что диссертационная работа Обидова Зиёдулло Рахматовича «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016 г., №505, предъявляемым к докторской диссертации, а её автор достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Официальный оппонент,

доктор технических наук, доцент,
и.о. профессор кафедры производство
материалов, технология и организация
строительства Таджикского технического
университета им. акад. М.С. Осими



Саидов Дж.Х.

Адрес: 734025, Республика Таджикистан, г.Душанбе,
проспект академиков Раджабовых, 10, ТТУ им. М.С. Осими
Тел.: +992 918-66-81-71; E-mail: jamshed66@mail.ru



Одновременно техн. наук, доц., и.о. проф. Саидова Дж.Х. заверяю
секретарь Ученого Совета ТТУ им. акад. М.С. Осими,
кафедры химии и химических наук, доцент



Сафаров Ф.М.