

ОТЗЫВ

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

Диссертация Обидова З.Р. представлена в виде специально подготовленной рукописи на 300 стр., содержит 115 таблиц, 162 рисунка. Она состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, библиографии (171 наименование), приложений I и II. Основные научные результаты диссертации опубликованы в научных изданиях. Автореферат раскрывает основное содержание диссертации.

Диссертация Обидова З.Р. отвечает формуле специальности 05.17.03 - технология электрохимических процессов и защита от коррозии, как науки о превращениях вещества на межфазных границах и в объеме различных фаз под влиянием физических и химических сил и способах управления этими процессами.

Область исследования:

Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения и электрохимические, химические, физические, комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии, а также структура, защитные, механические и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов.

Актуальность исследований. Металлические сплавы очень часто используют в работах с газообразными и различными агрессивными средами при достаточно высоких температурах. Отсюда, исследования составов сплавов, их физико-химических свойств и условий при которых «время жизни» сплавов в окружающей среде увеличивается, является очень **актуальной** задачей. Кроме того, потребность понимать и предсказывать взаимодействие

металлов и процессы взаимодействия сплавов с окружающей средой представляет большой научный и практический интерес. Многообразие и сложность химических и электрохимических процессов, протекающих в многокомпонентных металлических системах при контакте с окружающей средой, не позволяют говорить о законченной термодинамической и кинетической теории процессов.

Сталь – основа промышленности, активно подвергается коррозии, поэтому надежная защита от неё является одним из эффективных путей снижения потерь металла. Надежная защита от коррозии металлических стальных конструкций должна обеспечивать их долговечную и безопасную эксплуатацию и не требовать при этом периодического повторения.

Одним из металлов, активно используемых для защиты поверхности сталей от коррозии, является цинк. Физико-химические свойства цинка позволяют успешно применять его для получения защитных цинковых покрытий. Но все чаще для усиления антикоррозионных свойств цинка используют сплавы цинка с алюминием, щелочно-земельными и редкоземельными металлами, добавки которых в цинк значительно повышают эффективность покрытий, вследствие образования цинком с РЗМ интерметаллических соединений, обладающих физико-химическими характеристиками, превышающими свойства исходных компонентов. Поэтому изучение физико-химических свойств сплавов цинка в бинарных и многокомпонентных системах, несомненно, является актуальной задачей.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований автором установлены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные металлы (РЗМ)) и Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ). Получены уравнения, описывающие температурные зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функций

сплавов Zn5Al и Zn55Al, изменения энтальпии растворения тройных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. Установлены закономерности изменения кинетических и термодинамических характеристик процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами II группы периодической системы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в твердом состоянии.

Установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и металлы II группы периодической системы Д.И. Менделеева, и установлена их роль в формировании механизма процесса окисления сплавов. Определены закономерности изменения анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al в зависимости от содержания РЗМ и металлов II группы периодической системы в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды.

Работа имеет большое практическое значение, которое заключается в разработке оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и некоторыми редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, отличающихся коррозионной стойкостью.

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 в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г. Маджлиси Исфахана Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет более 8 долларов на 1 м² защищаемой поверхности.

Разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510) используется в научных и учебных процессах на физическом факультете Таджикского

национального университета, в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Обоснованность и достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых в работе физико-химических методов исследований; использованием аттестованного оборудования, обеспечивающего достаточный уровень надежности результатов; комплексным применением взаимодополняющих измерительных методов; использованием эталонных образцов, сходимостью результатов исследований, проводимых в лабораторных и опытно-промышленных условиях; публикациями в рецензируемых журналах; обсуждением основных результатов на различных научных конференциях.

Сформулированные соискателем выводы логично основываются на приведенных в диссертации литературных данных и результатах собственных исследований. Очень важными факторами, подтверждающими достоверность полученных результатов является установление закономерностей изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функций двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, щелочноземельными и редкоземельными металлами) и Zn55Al-Be (Mg, щелочноземельными и редкоземельными металлами).

Публикации основных результатов, положений и выводов, приведённых в диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 67 работ, из которых 2 монографии, 29 статей в ведущих рецензируемых изданиях из списка ВАК при президенте Республики Таджикистан и 36 материалов докладов и выступлений на конференциях и семинарах республиканского и международного уровней. Так же были получены 9 малых патентов Республики Таджикистан и 1 патент Исламской Республики Иран.

Вышеизложенное позволяет констатировать достаточно высокий уровень апробации диссертационного исследования.

Материал диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно обоснованы.

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.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Автор использует для обозначения положения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева короткую форму периодической таблицы. Но в 1989 году ИЮПАК рекомендовал для использования форму Периодической таблицы, в которой нет главных и побочных подгрупп, все элементы располагаются в 18 группах.

2. В своей работе автор использует внесистемные названия соединений: окисел, двуокись (стр. 52, 123 и т.д.), а не оксид, диоксид; обозначения температур через строчные буквы $t_{пл.}$, $t_{кип.}$, а не строчные $T_{пл.}$, $T_{кип.}$, как рекомендовано Международной практической температурной шкалой. Обычно строчной буквой t обозначают время, как делает автор на стр. 137, 138, 142, 148-149 и др. На рис. 4.2 (стр. 202), 4.9 (стр. 206) ось ординат указана в кельвинах, а ось абсцисс – градусах Цельсия. На стр. 213 в заголовке табл. 4.8, затем в табл. 4.12, 4.18, 4.2, 4.25, 4,34, 4.38 и др. размерность свободной энергии Гиббса и энтальпии указана в кДж/моль·К (надо в кДж/моль).

3. Автор использует одну методику расчета термодинамических характеристик сплавов для всех изучаемых систем, а также методику определения кинетики окисления, которые в тексте повторяются несколько раз для всех изучаемых систем сплавов по отдельности (главы 3-4). Удобнее было

бы описать методику в одном параграфе, не повторять ее, а полученные результаты представлять или в таблицах или в тексте. Это, возможно, несколько сократило бы объем работы.

4. Автор в качестве количества вещества использует понятие «молярная масса сплава». Но непонятно, как автор считал молярную массу сплава. Сплавы не имеют обычной химической формулы, характерной для соединений химических элементов. Они, чаще всего, не являются соединениями постоянного состава. Поэтому для сплавов используют в расчетах понятие «моль/атом». Эта величина учитывает атомную долю, которую вносит каждый металл в формулу металлического соединения или сплава.

5. Работа хорошо оформлена и иллюстрирована большим количеством рисунков. Тем не менее, встречаются стилистические погрешности и опечатки (стр. 127, 254, 259 и др.). Так, на стр. 259 приведено выражение «представленные на рисунки 4.52 и 4.53 кривые», а не «представленные на рисунках 4.52 и 4.53 кривые». Аналогичные погрешности встречаются и в других разделах (стр. 112, 114, 119, 124).

6. Автор делает заключение, о том, что зависимости термодинамических величин по ряду РЗМ подчиняются тетрад-эффекту, но об этом сложно говорить, так как исследована практически только одна тетрада: от лантана до неодима, другие тетрады не исследованы.

7. При исследовании энтальпий растворения сплавов автор исследовал в качестве калориметрической жидкости азотную кислоту, но это, в принципе, делать не надо было, так как в калориметрии растворения в этом качестве азотная кислота не используется. При реакции с азотной кислотой очень сложно контролировать состав и количество продуктов растворения. Кроме того, сам процесс растворения сопровождается побочными процессами окисления-восстановления.

8. На стр. 257 автор указывает, что увеличение энтальпии растворения сплава Zn5Al-Be при содержании бериллия более 1,0 масс. % происходит вследствие растворимости бериллия в исходном сплаве. Это не совсем корректно, так как бериллий растворяется в исходном сплаве и в меньших концентрациях. Видимо увеличение энтальпии растворения происходит вследствие образования менее устойчивых интерметаллических соединений, твердого раствора или эвтектики, или растрескиванием защитной оксидной пленки алюминия при увеличении концентрации бериллия.

9. В выводе 1 на стр. 263 автор указывает что «Выполнен химический анализ сплавов цинка с алюминием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Но анализ проводили не химическими методами, а с помощью электронного микроскопа марки SEM. Логичнее было бы написать, что состав сплавов устанавливали с помощью электронного микроскопа. Затем в этом же выводе приводится добавление, что «Технология синтеза сплавов может быть применена и при синтезе других сплавов». Видимо автор имел ввиду не синтез сплавов, а анализ сплавов, так как применение современных методов исследования состава сплавов и других веществ действительно значительно облегчает работу исследователя.

Подводя итог анализу представленной диссертации, считаю необходимым отметить, что указанные замечания не снижают достоинств работы и ее общей положительной оценки; большая часть этих замечаний носит дискуссионный характер, так короткую форму Периодической таблицы продолжают широко использовать и в учебном процессе, и в научных работах. Автором проделана большая и очень трудоемкая работа, получен большой фактический материал по термодинамическим и кинетическим характеристикам изучаемых систем сплавов, их устойчивости на воздухе и в растворах кислоты и основания, изучены анодные характеристики.

В целом, диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований

разработаны теоретические положения, совокупность которые можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, в котором достаточно успешно решен ряд актуальных теоретических и практических задач электрохимии металлических систем, и в области защиты металлических поверхностей при воздействии различных факторов внешней среды.

Диссертационная работа «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения» отвечает требованиям «ПОЛОЖЕНИЯ О ПОРЯДКЕ ПРИСУЖДЕНИЯ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ», предъявляемым к докторским диссертациям: содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, которые можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, имеющее важное значение для развития технологии электрохимических процессов и защиты от коррозии металлических систем, изложены научно обоснованные технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экономики.

Диссертационная работа имеет внутреннее единство, в ней отражен личный вклад автора в науку, а ее автор, Обидов Зиёдулло Рахматович, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03. – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Доктор химических наук, профессор,
кафедры физической и неорганической химии
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»
656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90,
Тел.: +7 (3852) 66-74-92
e-mail: novozhenov@email.asu.ru




В.А. Новоженов

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ: начальница
документационного обеспечения

20.09.2017