

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Физико-технического
института им. С.У. Умарова
АН Республики Таджикистан,
кандидат химических наук



А. Холов

2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 и важность темы диссертации. Борьба с коррозией и усовершенствование её методов имеет большое значение в промышленном секторе, так как позволяет снижать экономические потери от коррозии технологического оборудования, тем самым способствует дальнейшему развитию технического прогресса. Фундаментальные исследования процессов коррозии способствуют дальнейшему прогрессу в данной области.

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.

Разработка новых защитных покрытий для увеличения срока эксплуатации стальных 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.

В настоящее время сплавы под названием соответственно «гальфан» и «гальвалюм» широко используются в практике защиты от коррозии стального полуфабриката. Очевидно, поиск полезных легирующих добавок в эти сплавы, является оправданным и актуальным.

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 2010-2015г.».

Структура и содержание диссертации. Диссертация Обидова З.Р. представляет собой рукопись объёмом 300 страниц, состоит из введения и 4 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводам и приложению, включающего патенты и акты внедрения результатов диссертационной работы в производство. Работа иллюстрирована 162 рисунками и 115 таблицами. Список использованной литературы включает 171 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объемы исследований, обоснован выбор методов, сформулирована цель и изложены основные положения, выносимые на защиту. Сделан краткий обзор существующих способов защиты от коррозии металлических конструкций.

В первой главе приведены литературные сведения по структурообразо-

ванию 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.

В второй главе приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH, в зависимости от pH среды.

Третья глава посвящена исследованию кинетики высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами и элементами IIА группы периодической таблицы, в твердом состоянии.

В четвертой главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением. Материал диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно обоснованы.

Таким образом, автор провел масштабное изучение ряда коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств легированных сплавов, кинетики их окисления при повышенных температурах, а также их анодные характеристики и коррозионную стойкость, что можно выделить следующие основные пункты, которые были решены впервые для изученных сплавов:

- выполнен химический анализ состава сплавов на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея);
- установлено, что зависимость потенциала свободной коррозии сплавов

Zn5Al и Zn55Al от содержания в них РЗМ и элементов IIА группы периодической таблицы имеет экстремальный характер, то есть добавки легирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов в положительную область, однако при концентрациях больше >0.1 мас.% легирующего элемента величина $E_{\text{св.кorr}}$ цинк-алюминиевых сплавов последовательно смещается в сторону отрицательных значений;

- выявлено, что увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале рН среды;

- показано, что потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых легированных сплавов, в различных средах смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с анодными ветвями поляризационных кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;

- 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 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 при различных значениях рН среды;

- установлено, что бериллий, магний и ШЗМ при концентрациях 0.005-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, а РЗМ, особенно скандий и церий, значительно уменьшают их окисляемость; выявлено, что самые минимальные значения истинной скорости окисления приходятся на цинк-алюминиевые сплавы со скандием, церием и бериллием, а максимальные – относятся к легированным кальцием, барием и эрбием сплавам;

- изучены фазовый состав продуктов окисления указанных сплавов и установлены их роль в механизме окисления; определено, что при окислении исследованных сплавов образуются, как простые оксиды – Al_2O_3 , ZnO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , ErO , BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnAl_2O_4 , так и оксиды двойного состава – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$.

- скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-4 раза при легировании их РЗМ и элементами IIA группы периодической таблицы в пределах 0.005-0.05 мас.%, в диапазоне pH среды от 3 до 9, соответственно в кислых (электролит - HCl), нейтральных (NaCl) и щелочных (NaOH) средах;

- выбраны оптимальные составы разработанных сплавов и проведены их опытно-промышленные испытания на различных предприятиях.

Содержание диссертации в достаточной мере отражает поставленную цель и задачи, носит логический, завершённый характер.

По диссертации можно сделать следующие замечания и пожелания:

1. Автор использует одну методику расчета теплофизических характеристик и термодинамических функции сплавов для всех изучаемых систем, которые в тексте повторяются несколько раз для всех изучаемых систем сплавов по отдельности (например, стр. 81, 84, 86 и др.). Удобнее было бы представить полученные результаты в таблицах или на рисунке.

2. Не ясно, почему коррозионные исследования проводится в среде электролита NaCl , хотя в работе используется и другие электролиты.

3. В работе имеются грамматические и стилистические погрешности, однако, трудностей с пониманием изложенного материала не возникало.

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

5. Не изучена механические свойства сплавов, так как разработанные высокоустойчивые анодные сплавы, могут использоваться практически во всех отраслях промышленности для защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозии.

6. Нет данных о коэффициенте теплового термического расширения сплавов, так как эти данные являются важными при работе пары «сталь – покрытия» и представляют интерес при проектировании технологии их нанесения.

7. В работе не представлены результаты испытания сплавов в камере солевого тумана, хотя в актах испытаниях они представлены.

8. Не изучена окисляемость жидких цинк-алюминиевых сплавов, легированных указанными элементами периодической таблицы. Сравнительное исследование окисляемости жидких и твердых сплавов украсило бы диссертацию.

Однако, возникшие в ходе ознакомления с работой замечания и пожелания нисколько не умаляют достоинства работы и не влияют на главные научные и практические результаты диссертации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Выдвигаемых на защиту научных положений, достоверность и обоснованность полученных соискателем результатов достаточно высока и подкреплена большим объемом экспериментального материала, теоретическими выкладками, полным и критическим анализом существующей по данному вопросу литературы, применением современных методов исследования; 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 перечень ведущих рецензируемых журналах; обсуждением основных результатов на различных международных и республиканских научных конференциях.

Научная новизна и практическая значимость работы:

- на основе экспериментальных исследований 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 цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ и элементами IIА группы периодической таблицы 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;

- разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» (малый патент Республики Таджикистан № TJ 510) используется в научных и учебных процессах на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими;

- определены закономерностей изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ) и Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ); получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием;

- 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 8.1\$ на 1 м² защищаемой поверхности.

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.

Публикации автора. По материалам диссертации опубликовано 67 печатных работ, в том числе 2 монографии, 29 статей в перечень ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 36 статей в материалах конференций, симпозиумов и форумов различного уровня, а также получено 9 патентов Республики Таджикистан и один патент Исламской Республики Иран.

Научные положения диссертации, которые выносятся на защиту, достаточно полно отражены в научных публикациях, в частности «Физикохимия поверхности и защита материалов»; «Журнал прикладной химии»; «Известия вузов. Цветная металлургия»; «Теплофизика высоких температур»; «Oriental Journal of Chemistry» и т.д.

Вышеизложенное позволяет констатировать достаточно высокий уровень апробации диссертационного исследования.

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.

Структура, содержание, а также оформление списка цитируемой литературы, за исключением небольших погрешностей, соответствуют ГОСТу Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. М.: Стандартинформ». – 2012».

Результаты, полученные соискателем, являются новыми и завершёнными, выводы сформулированы аргументировано.

Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представляется к защите. Диссертационная работа Обидова З.Р. соответствует паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (в частности, коррозия и противокоррозионная защита конструкционных материалов; электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и т.д.), которые в значительной степени отражены в главе 2 «Коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами и элементами IIА группы периодической таблицы» и главе 3 «Высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами и элементами IIА группы периодической таблицы», что даёт основание присудить соискателю ученую степень по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (химические науки).

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. Результаты исследования могут быть использованы Министерством промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Государственном научно-экспериментальном и производственном учреждении АН Республики Таджикистан, металловедам и производителям, а также аспирантам и магистрантам вузами 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 является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на современном научном уровне, написана грамотно и на хорошем русском языке. В работе приведены результаты, позволяющие отнести их к решению крупной научной проблемы создания химико-технологических основ направленного синтеза эффективных защитных покрытий для увеличения срока службы стальных конструкций и изделий. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения верны.

Считаем, что диссертационная работа Обидова Зиёдулло Рахматовича «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения» отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26 ноября 2016 г. № 505, а её автор достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертация заслушана и обсуждена на научном семинаре Физико-технического института им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан «14» сентября 2017 г., отзыв утвержден решением Ученого совета Физико-технического института им. С.У. Умарова, протокол № 11 от «20» сентября 2017 г.

Академик АН Республики Таджикистан,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник Физико-
технического института им. С.У. Умарова
АН Республики Таджикистан



Марупов Р.М.

Руководитель Центра исследования и использования
возобновляемых источников энергии при Физико-
техническом институте им. С.У. Умарова Академии
наук Республики Таджикистан, доцент, к.т.н.



Кабутов К.К.

Адрес: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. С. Айни, 299/1,
Физико-технический институт им. С.У. Умарова
Академия наук Республики Таджикистан.

Тел.: (+992-37) 225-80-84, моб. 985383737

E – mail: alikholov@mail.ru , web: www.phti.tj

Подлинность подписей академика, д.т.н.
профессора Р.М. Марупова и к.т.н., доцента
К.К. Кабутова подтверждаю:
Ученый секретарь Физико-технического института
им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан



Тошов Т.А.