ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Назарова Одилджона Нусратовича на тему: «Кинетика окисления и анодное поведение сплава Zn0.5Al, легированного щёлочноземельными металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы исследования. Применение сплавов на основе цинка в последние годы непрерывно возрастает: в машиностроении, строительстве, гальванотехнике, судостроении, автомобилестроении и в товарах народного потребления. Это обусловлено сочетанием его огромных запасов в природе (особое место среди цветных металлов) и его уникальными физико-химическими свойствами (стойкость к коррозии и возможность получать сплавы с высокими прочностными показателями). Среди сплавов на основе цинка широкое применение нашли эвтектические и эвтектоидные сплавы Zn5Al, Zn22Al и Zn0.5Al. Однако улучшение их физико-химических характеристик уже практически невозможно. В связи с этим актуален вопрос поиска других легирующих элементов, в частности, эвтектикообразующих, что предполагает создание на их основе новых коррозионностойких цинковых сплавов как анодных защитных покрытий. В диссертации Назарова О.Н. предлагается легировать цинкового сплава Zn0.5Al щёлочноземельными металлами. Работа посвящена обоснованию принципов легирования новой группы сплава Zn0.5Al, содержащего кальций, стронций и барий в качестве легирующего компонента. Данные металлы до настоящего времени практически не рассматривался для легирования цинкового сплава Zn0.5Al. Доступность щёлочноземельных металлов и их сравнительно невысокая стоимость (например, в сравнении с медью) обусловливает актуальность данной диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы Назарова О.Н. направлены на решении отдельных задач «Национальной стратегии развития Таджикистана на период до 2030 года» и её начального этапа, включенные в «Программу среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2016-2020 годы».

Целью исследования является изучение кинетики окисления и анодного поведения сплава Zn0.5Al с щёлочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) в различных агрессивных средах и разработка оптимального состава новых тройных сплавов, которые предназначены в качестве анодных защитных покрытий углеродистых стальных изделий и конструкций.

В диссертации Назарова О.Н. **решены следующие задачи:**

исследованы влияния легирующих добавок щёлочноземельного металла

(Ca,Sr,Ba) на кинетику окисления сплава Zn0.5Al, в твердом состоянии;

определены фазовых составов продуктов окисления исследуемых сплавов и установлены их роли в механизме окислительного процесса;

исследованы влияния легирующих добавок щёлочноземельного металла (Ca,Sr,Ba) на анодное поведение сплава Zn0.5Al в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH;

изучены влияния легирующих добавок кальция, стронция и бария на микроструктуру сплава Zn0.5Al;

оптимизирован химический состав исследуемых сплавов посредством изучения их структуры и свойств и определены области их использования.

Объекты и методы исследования, использованная аппаратура

Объектами исследования данной работы являлись цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с кальцием (AlCa10), стронцием (AlSr10) и барием (AlBa10) (по мас.%). Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS 2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп ERGOLUX AMC), рентгенофазовым (ДРОН-2.0) и термогравиметрическим методами.

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

Диссертация Назарова О.Н. соответствует **паспорту научной специальности 02.00.04** – Физическая химия (химические науки) по следующим пунктам:

п.1. *Экспериментальное определение энергетических параметров соединений, а также их спектральных характеристик.* С увеличением порядкового номера металла из групп щелочноземельных металлов показано уменьшение энергии активации окисления сплавов Zn0.5Al-Ca(Sr,Ba). Рентгенофазовым анализом идентифицирован фазовый состав оксидных плёнок, состоящих из ZnO; Al_2O_3; CaO; SrO; BaO; $ZnAl_2O_4$; $CaAl_2O_4$; $SrAl_2O_4$; $BaAl_2O_4$, которых образуются на поверхности сплавов при окислении;

п.4. *Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.* Легирующие добавки Ca, Sr и Ba (0.01÷0.1 мас.%) в 2–3 раза снижают скорость электрохимической коррозии сплава Zn0.5Al в кислых (pH=1; 2; 3), нейтральных (pH=6,8-7) и щелочных (pH=10; 11; 12) растворах сильных электролитов HCl (0.1; 0.01; 0.001н.); NaCl (3.0; 0.3; 0.03%) и NaOH (0.001; 0.01; 0.1н.);

п.5. *Изучение физико-химических свойств соединений при различных условиях.* Определены состав, строение, структура и свойства сплавов систем Zn0.5Al-Ca(Sr,Ba) микрорентгеноспектральным, рентгенофазовым,

термогравиметрическим, потенциостатическим и металлографическим методами. Выявлены закономерности протекания кинетических и анодных процессов в зависимости от условий и параметр физико-химических свойств ингредиентов состава тройных сплавов;

п.7. *Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов.* Легирующие добавки кальция и стронция (по 0.01÷0.1 мас.%) в интервале температур 523÷623 К значительно уменьшают кинетику окисления сплава Zn0.5Al, а добавки бария несколько увеличивают склонность его к окислению. Процесс окисления сплавов протекает по механизму гиперболы, а истинная скорость имеет порядок 10^{-4};

п.11. *Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов*. Установлено повышения анодной устойчивости сплава Zn0.5Al легированием кальцием, стронцием и барием в диапазоне pH=3÷10. Показано модифицирующее воздействие щёлочноземельного металла на микроструктуру сплава Zn0.5Al. Разработанные составы новых анодных сплавов защищены патентом Республики Таджикистан (№ TJ 1081). Экономический эффект от использования анодных сплавных защитных покрытий составляет 8.5$ США за счёт улучшения долговечности углеродистых стальных изделий.

Структура, содержание и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общая характеристика работы, четырёх глав, заключение, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 139 страницах компьютерного набора, включая 38 таблицы, 49 рисунков и 126 библиографических наименований.

Во введении и общей характеристики работы обоснованы актуальность, сформулированы цели и задачи научной работы, отражены научная и практическая значимость в физической химии, перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором проведен подробный анализ о свойстве и применении цинка и его сплавов в различных условиях. Обсуждены кинетики окисления и анодного поведения цинка и цинково-алюминиевых сплавов в различных средах; структурные составляющие и фазы в оксидных плёнках на основе Zn-Al сплавов; поведение Zn-Al сплавов в растворах сильных электролитов.

Во второй главе диссертации описаны методики синтеза сплавов тройных систем Zn0.5Al–Ca, Zn0.5Al–Sr и Zn0.5Al–Ba и их микрорентгеноспектральным анализом химического состава. Также приведены описания термогравиметрического, рентгенофазового, потенциостатического и металлографического методов исследования их

физико-химических свойств.

В третьей главе диссертации приведены результаты влияния добавок кальция, стронция и бария на кинетику окисления сплава Zn0.5Al в зависимости от температуры и времени окислительного процесса.

В четвертой главе диссертации приведены результаты влияния легирующих добавок кальция, стронция и бария на анодное поведение сплава Zn0.5Al в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам работы диссертанта и соответствующие его рекомендации, свидетельствующие о решении задачи исследования.

Список литературы вполне отражает ситуацию в области исследования. Перечень библиографических наименований оформлен по ГОСТу, что позволяет получить информации о цитируемом источнике.

В приложение диссертации приведены копии патента на составы разработанных сплавов в качестве анодных защитных покрытий стали и акта о внедрение результатов исследований в опытно-лабораторных условиях.

Научная новизна и практическая значимость работы

установлено влияние добавок щёлочноземельного металла (Ca,Sr,Ba) на кинетику окисления сплава Zn0.5Al кислородом газовой фазы;

определены механизм образования оксидной плёнки на поверхности сплавов при окислении и показаны их защитную способность в процессе газовой коррозии;

установлено влияние добавок элементов подгруппы кальция на анодное поведение сплава Zn0.5Al в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH;

определены зависимости изменения электродных потенциалов и скорости коррозии от состава, значениях pH среды и микроструктуры сплавов;

обоснованы закономерности изменения кинетических и анодных характеристик сплавов от природы компонентов состава и различных условиях экспериментальных исследований;

разработан оптимальный состав нового класса анодных защитных покрытий стали на основе сплава Zn0.5Al с щёлочноземельными металлами;

проведены опытно-лабораторные испытания образцов сплава – покрытия в камеру солевого тумана;

экономический эффект от использования сплава – покрытия, как анодного покрытия на 1м^2 защищаемой поверхности стали, составляет 8.5$ США.

Достоверность диссертационных результатов обеспечена использованием современных приборов и методов анализа структурных свойств полученных новых материалов. Исследований по разработке нового класса анодных защитных покрытий на основе сплава Zn0.5Al с

щёлочноземельными металлами и установление кинетических и анодных характеристик сплавов в различных условиях обосновано применением экспериментальных методов изучения их состава, структуры и свойств, а также согласованностью полученных результатов выполненного исследования. Научно-практические результаты диссертационной работы обсуждены и опубликованы в рецензируемых журналах и материалах конференции. 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.

Структура, содержание и оформление автореферата и диссертации соответствует требованиям ВАК «Инструкция о порядке оформления диссертации на соискание ученых степеней доктора философии (PhD) – доктора по специальности», ГОСТ Р7.0.11-2011. Оригинальность содержания диссертации по данным программы антиплагиата ВАК при Президенте Республики Таджикистан составляет 77,93% от общего объема текста.

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, завершенный характер. По теме диссертации соискателем опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 5 статей в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 1 малый патент Республики Таджикистан (№ TJ 1081) на составы разработанных сплавов.

Согласно научным выводам диссертации и опубликованным научным трудам следует отметить, что научная квалификация соискателя вполне соответствует искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.0.04 – Физическая химия.

По работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. Не ясно, приведённые в главе 4 диссертации результаты исследований, которые представлены в сжатой форме. Поскольку, экспериментальные исследования анодного поведения сплавов проведены в широком интервале

pH растворов сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH.

2. В диссертации показано, что сплавы всех систем легирования в зависимости от своего состава могут иметь существенно различные свойственные характеристики. А в автореферате при анализе данных соискателем большое внимание уделено одной системы легирования сплавов с кальцием.

3. В автореферате не приведены конкретные предприятия, на которых проводилось опробование предложенных соискателем сплавов.

4. Диссертационная работа местами не лишена отдельных грамматических и стилистических ошибок.

Отмеченные замечания и пожелания, возникшие в ходе ознакомления с авторефератом и диссертации, не влияют на общей оценки работы.

Заключение

Диссертационная работа Назарова О.Н. является законченным научно-исследовательским трудом, в котором приведены научные результаты, позволяющие классифицировать их как решение крупномасштабной задачи обоснования создания принципиально новой группы цинк-алюминиевых сплавов, в которых щёлочноземельный металл применяется в качестве основного легирующего компонента. Представленная диссертация к защите соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.06.2023г. №295 (О внесении изменений и дополнений в постановление Правительства Республики Таджикистан от 30 июня 2021 года, №267), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Назаров Одилджон Нусратович заслуживает присуждения кандидата химических наук по специальности 02.0.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, доцент,
ректор Таджикского государственного
университета коммерции **Х.Х. Назарзода**

Адрес: 734061, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Дехоти 1/2
Телефон: (+992) 918-74-85-22
E-mail: nazarov-h2013@mail.ru

Подпись Назарзода Х.Х.
заверяю:
Начальник ОК и СР ТГУК Пирзода С.С.