

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Авдеевой Ларисы Константиновны

«Влияние условий хранения металлов в закрытых помещениях на механизм и кинетику их коррозионной деградации», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение»

Актуальность темы диссертации

Проблемы коррозионного поведения алюминия, кобальта, меди, никеля, олова, свинца, цинка в атмосферных условиях привлекают внимание научных и инженерно-технических работников многих стран мира. Известно, что в открытых атмосферных условиях достаточно хорошо изучено коррозионное поведение алюминия и цинка, хуже изучено коррозионное поведение никеля, меди и свинца, не изучено коррозионное поведение кобальта и олова. В условиях закрытого склада коррозионное поведение вышеперечисленных металлов не изучено совсем, а в литературе отсутствуют данные как по атмосферной коррозии цветных металлов в складах, так и по срокам их хранения. Последние работы, посвященные изучению коррозионного поведения металлов, датируются 90-ми годами прошлого столетия. Необходимость проведения работ по изучению коррозионного поведения в закрытых помещениях в то время не стояла так остро. Металлы не были столь дефицитны, не было ограничений по импорту, отсутствовали риски возникновения пандемий и введение санкционных мероприятий. Вся произведенная продукция практически сразу шла в переплав. Не было необходимости формирования, длительных по срокам хранения, запасов на территории предприятий-производителей и потребителей. Соответственно отсутствовала необходимость изучения коррозионного поведения металлов в закрытых помещениях. Считалось, что скорость коррозии металлов в закрытых помещениях значительно ниже, чем в атмосфере открытых площадок. Такие исследования чаще касались изучения коррозионной стойкости готовой продукции из металлов.

В диссертационной работе Авдеевой Л.К. проведено изучение механизма коррозии Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn, Pb и их коррозионной деградации при температурах 20 °С, 30 °С и 50 °С и относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95% в условиях закрытых помещений, соискателем разработана оригинальная программа расчета срока хранения металлов, основанная на проведении ускоренных коррозионных испытаний и металлографических исследований.

Учитывая востребованность Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb при реализации стратегических государственных программ, возникает необходимость формирования запасов данных металлов непосредственно на складах предприятий. Использование результатов диссертационной работы позволит более обоснованно рассчитывать сроки их хранения при сохранении требуемых качественных характеристик.

Поэтому проведение исследований с целью надёжного и обоснованного прогнозирования сроков длительного хранения цветных металлов в закрытых помещениях является актуальной задачей, как с практической точки зрения, так и с точки зрения разработки нормативных документов (стандартов предприятий).

Общая характеристика работы: по результатам анализа отечественной и зарубежной литературы, а также нормативно-технической документации на Al, Cu, Ni, Co,

Sn, Zn и Pb, соискателем выявлено отсутствие данных по механизму и кинетике коррозии вышеупомянутых металлов в условиях закрытых помещений, а также научно обоснованных данных об их длительном хранении в закрытых помещениях.

С учетом существующих подходов к оценкам и моделированию коррозионных процессов в мировой и отечественной литературе соискателем Авдеевой Л.К. разработан алгоритм оценки сроков хранения цветных металлов.

Для этого были смоделированы низкоррозионные условия неотапливаемых складов, но с интенсификацией таких факторов, как температура до 50 °С и относительной влажности воздуха до 95%. Соискатель совершенно обоснованно выделила температуру и относительную влажность воздуха как определяющие параметры коррозионной агрессивности закрытых помещений согласно ISO 9223-2017.

Результаты испытаний оценивались по изменению массы образцов, состоянию поверхности металлических образцов и фазовому составу оксидной пленки. Морфологию и толщину образовавшихся оксидных пленок в диссертационной работе исследовали с использованием растровой электронной микроскопии (JSM-35C JEOL); фазовый и элементный состав с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ESCALAB Mk2 VG).

По результатам комплекса структурных и спектроскопических исследований в диссертации сделан вывод о механизмах коррозии изучаемых металлов в закрытых помещениях: при $H \leq 80\%$ химический механизм с образованием оксидов (Cu_2O , ZnO , NiO); $H > 80\%$ электрохимический механизм с формированием оксидов и гидроксидов ($\text{CoO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В качестве расчетной базы атмосферной коррозии металлов в данной работе выбрана физико-химическая зависимость, учитывающая влияние влажности, температуры воздуха и защитных свойств продуктов коррозии на деградацию металлов. На основе данной зависимости спрогнозированы сроки хранения Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях.

Научная новизна диссертационной работы Авдеевой Л.К., посвященной изучению механизма и кинетики коррозионных процессов металлов, зависящих от влияния температуры и относительной влажности атмосферы в закрытых помещениях в интервалах температур 20-50 °С и относительной влажности воздуха 70-95%, заключается в следующем:

1. Показано, что рост оксидных пленок на Al, Cu, Ni и Sn подчиняется логарифмическому закону в исследованных интервалах температуры и влажности. Зависимость роста оксидных пленок изменяется с логарифмической на параболическую с ростом влажности более 70% для Zn и Pb, а при температурах свыше 50 °С и влажности более 95% для Co.

2. Научная новизна диссертационной работы Авдеевой Л.К. заключается в создании комплексной системы оценки состояния оксидной пленки (фазовый состав + кинетика + морфология), обеспечивающей репрезентативную экстраполяцию краткосрочных коррозионных испытаний на реальные сроки хранения стратегически важных металлов.

3. Новой и оригинальной является разработанная методика прогнозирования сроков хранения, предусматривающая проведение ускоренных коррозионных испытаний и расчёты с использованием разработанной программы «Хранение-ЦМ».

Практическая значимость заключается в разработке методики проведения ускоренных коррозионных испытаний металлов, методики прогнозирования сроков хранения металлов, а также в прогнозировании сроков хранения Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb с использованием программы «Хранение-ЦМ».

Практическая значимость полученных результатов подтверждена актами внедрения и использования:

- разработанная методика прогнозирования сроков хранения металлов внедрена в ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА, что подтверждено актом внедрения;

- полученные результаты коррозионных исследований используются научно-инженерным центром «Систех» при разработке алгоритмов и расчетных математических долгосрочных моделей и используются в экспертных работах научно-техническим внедренческим предприятием «Поверхность», о чем свидетельствуют соответствующие акты об использовании.

Достоверность полученных результатов подтверждена полученными экспериментальными данными с помощью высокоточных методов исследований и испытаний по аттестованным методиками, применением поверенных средств измерений и оборудования с необходимым метрологическим обеспечением в соответствии с ГОСТ. Для обработки результатов исследований, испытаний и теоретического моделирования использованы лицензионное программное обеспечение и методы математической статистики. Достоверность полученных результатов подтверждается непротиворечивостью экспериментальных данных и теоретических расчетов известным сведениям.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе присутствуют неточности формулировок, стилистические и грамматические ошибки, такие как: в Главе 1 разделе 1.3.3, стр. 39 говорится, что складские помещения (отапливаемые и неотапливаемые), в которых хранятся цветные металлы, характеризуются низкой коррозионной активностью (категории C1 по ISO 9223), но на самом деле это категория C2; в Главе 1 разделе 1.3.4 стр. 44 представлены разные размерности показателей коррозии: (мг/дм²) и (мкм/год). Более правильно приводить одинаковые единицы измерения для одного и того же показателя.

2. На рисунке 8 стр. 74 показаны коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н = 70% и Т = 20 °С. Из них видно, что коррозионные потери Cu в некоторые месяцы превышают коррозионные потери Zn, хотя цинк гораздо более коррозионно активный металл, в том числе и в условиях атмосферной коррозии.

3. В главе 3, разделе 3.4, при определении критической величины коррозионных потерь (M_{cr}) учитываются изменения фазового состава, морфологии и защитных свойств оксидных плёнок. Однако в тексте диссертации отсутствует достаточно подробное обоснование выбора конкретных значений M_{cr} для различных металлов, а объяснения ограничены перечислением фактов на стр.112-115. Поскольку данный параметр является одним из ключевых для расчёта сроков хранения, его выбор следовало аргументировать более детально.

4. На рисунках 47 (а, б) и 58 (б) показано наличие локальных очагов питтинговой коррозии на поверхности никеля и алюминия. Вместе с тем в работе практически не обсуждаются возможные причины возникновения питтингов, связанные с

неоднородностью оксидной плёнки, присутствием примесей или локальными особенностями электрохимических процессов. Представляется целесообразным более подробно рассмотреть данный вопрос.

5. В таблице 13 на стр. 110 показан рост до 28% хлопьевидных образований в виде столбчатых кристаллов $\text{CoO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ на переходном слое из твердого раствора Co-O при температуре воздуха 50 °С и относительной влажности 95%. В научной литературе указано, что кобальт устойчив к коррозии до температуры 300 °С, в связи с чем представляет интерес обсуждение полученных диссертантом результатов.

6. Разработанная методика прогнозирования сроков хранения основана на результатах ускоренных коррозионных испытаний при повышенных температурах и влажности воздуха. Вместе с тем в диссертации недостаточно подробно рассмотрены границы применимости полученных зависимостей и возможное изменение механизма коррозии при переходе от ускоренных испытаний к реальным условиям длительного хранения металлов. Более детальное обсуждение данного вопроса позволило бы дополнительно обосновать корректность экстраполяции результатов на многолетние сроки хранения.

7. В работе приведены экспериментальные данные по коррозионным потерям металлов (рисунки 8-16). К представленным данным имеются следующие замечания: на диаграммах отсутствуют доверительные интервалы; судя по описанию методики получения этих данных, они представляют собой скорее прирост массы в результате коррозии, чем массопотерю; коррозия некоторых металлов (свинец, олово, кобальт) имеет немонотонный характер, однако ввиду отсутствия доверительных интервалов не вполне ясно, насколько эти результаты статистически значимы и представляют собой действительные особенности их коррозионного поведения во времени.

Указанные замечания не снижают научной значимости и практической ценности диссертационной работы.

В целом, представленная диссертация выполнена на современном научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалифицированную работу, в которой изложены новые экспериментальные результаты, определены механизм и скорость коррозии Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях, создана комплексная система оценки (фазовый состав + кинетика + морфология) состояния оксидной пленки, разработан алгоритм расчёта сроков хранения вышеуказанных металлов.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 5 научно-технических конференциях, опубликованы в 9 научных публикациях, включая в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК с одновременным переводом и публикацией в журналах, входящих в международные системы цитирования (МСП) Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. По результатам диссертационной работы получены патент № 2771144 от 27.04.2022 г. на способ прогнозирования сроков хранения цветных металлов в закрытых помещениях и Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020661226 от 18.09.2020 г.

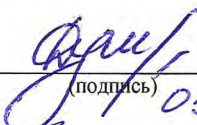
Тексты диссертации и автореферата диссертации согласованы и не противоречат друг другу, хорошо отражают суть проведенных экспериментов и в полной мере представляют полученные результаты. Опубликованные соискателем в соавторстве работы

в рецензируемых научных изданиях также отражают содержание диссертации и автореферата диссертации.

Заключение

Считаю, что по научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Авдеева Лариса Константиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение».

Официальный оппонент, кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)


(подпись)

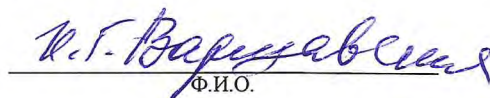
Душик Владимир Владимирович

05.06.2026


(должность)




(подпись)


Ф.И.О.