

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Олимова Насрулдина Солиховича на тему: «Особенности окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами и свойства их сплавов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17- Материаловедение (технические науки)

Актуальность темы исследования. Вопросы по возможности замены натрия или его соединений другими модифицирующими добавками изучены в работах многих исследователей. Были изучены модифицирующие способности различных химических элементов, одним из перспективных в этом плане оказался щелочноземельный металл-стронций. Стронций, как и натрий, способствует измельчению Al-Si эвтектики, то есть является модифицирующим элементом со стабильным эффектом, сохраняющимся при больших промежутках времени выстраивания расплава и переплавах модифицированных сплавов несколько раз.

Однако использование стронция в качестве модифицирующего компонента для алюминиево-кремниевых промышленных сплавов пока не нашло широкого применения. Металлический стронций способен к самовозгоранию, его пары высокотоксичные, при его введении температура расплава должна быть более высокой, что влияет на газ поглощаемость расплава, все это затрудняет использование стронция в качестве модификатора. Кроме того, стоимость Sr и его соединений высокая по сравнению с другим модификаторам.

В настоящее время разработаны надёжные технологические приёмы введения в расплав стронция в виде лигатура с алюминием, кремнием и магнием, а также других соединений. Имеется некоторое количество литературных источников, в которых выявлено положительное влияние стронция на алюминиевые сплавы, их свойства и структуру. Однако

сведения, приведённых в зарубежных и отечественных источниках, являются разрозненными, авторы приводят различные оптимальные количества модификатора, не разработана единица технология модифицирования. Также отсутствует теоретическая база по исследованию взаимодействия стронция и других щёлочноземельных металлов с алюминиевыми промышленными сплавами и их основными компонентами, не разработаны принципы систематизации имеющейся информации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 323 страницах компьютерного набора, включая 151 рисунок, 92 таблицы, 170 наименований источников литературы и приложение

Цель работы заключается в установлении кинетических и энергетических характеристик процесса окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием, щёлочноземельными металлами, особенностей их электрохимического поведения и теплофизических свойств и разработке сплавов на их основе.

Научная новизна работы.

На основе систематического изучения кинетики окисления двойных сплавов алюминия с кремнием, германием и оловом показано, что окисление протекает, в основном, по параболическому закону, с диффузионными затруднениями. Определены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления расплавов в полном концентрационном интервале. Установлено уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления при переходе от сплавов с кремнием к олову и, тем самым, росту истинной скорости окисления у сплавов. Идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge и Al-Sn и определена их роль в процессе окисления.

Экспериментально установлено, что процессы окисления расплавов ЩЗМ с кремнием и германием протекают, в основном, по параболическому закону, с диффузионными затруднениями. Найдены концентрационные

зависимости характеристик процесса окисления расплавов систем ЦЗМ – Si (Ge). Изучены продукты окисления расплавов систем ЦЗМ - Si (Ge), определена их роль в процессе окисления.

- получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ.

- определены энергетические и кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ и показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям.

- расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма их окисления.

- установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ и влияние концентрации хлорид-иона на скорость коррозии сплавов и анодный механизм процесса.

Работа имеет практическое значение, которое заключается в:

- выборе оптимального состава сплавов с наименьшей скоростью окисления для нужд новой техники;

- определении оптимальной добавки стронция как модификатора структуры промышленных литейных алюминиевых сплавов марок АЛ-2, АЛ-9, АЛ-4;

- оптимизации состава лигатуры алюминий-стронций, дополнительно легированного бериллием, обладающего минимальной окисляемостью;

- разработке и внедрении состава и технологии получения сплавов на основе бария, легированных алюминием и кремнием в условиях Исфаринского предприятия «Тамохуш» Республики Таджикистан;

- разработке технологии получения порошкового сплава «Альба» определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению;

- установлении температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого

сплава АК9 с ЦЗМ, которые пополняют страницы соответствующих справочников;

- разработке технологии получения порошкового сплава определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению и передаче ее предприятию п/я Ф-7734 (Российская Федерация);

- разработке состава новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г; № ТЈ694 от 2015г; № ТЈ1079 от 2020г; № ТЈ1081 от 2020г; № ТЈ1262 от 2022г; № ТЈ1320 от 2022г

Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на тарированных модернизированных и усовершенствованных приборах и установках, их воспроизводимостью и сравнением результатов с данные других автора.

Публикация основных результатов, положения и выводов, приведённых в диссертации.

По результатам исследований опубликовано 3 монографий, 51 научных статей в журналах и материалах конференций, 19 статей опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации из них 7 статей входит в журналах, индексируемых в базе данных **Scopus**. Автором получено 6 патента Республики Таджикистан.

Вышеизложенное свидетельствует о высоком уровне апробации результатов исследование. Материалы диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно аргументированы.

Соответствие автореферата содержанию диссертации. Автореферат диссертации подготовлен в соответствии со всеми требуемыми правилами и нормами, включает все основные разделы диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.17- Материаловедение (технические науки) по пунктам: п.1; п.2; п.3; п.4, п.10, п.16. В частности, в работе установлены:

- взаимодействие жидкого германия с газовой фазой, при температурах

1223К и 1248К, значительно отличается от окисления жидкого кремния, длительностью начального этапа окисления, описываемого зависимостью $\Delta g/S$ от τ . Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее, по мере образования оксидной плёнки, характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 80 минутам. Кажущаяся энергия активации составляет величину 39,8 кДж/моль;

- сопоставляя результаты термодинамических исследований и данные физико-химического анализа жидких сплавов Al-Si сделаны вывод о сложном строении расплавов силуминов, зависящем от температуры и состава расплава. Выявлено, что при небольших перегревах, физико-химические свойства жидких расплавов Al-Si близки к свойствам растворов с положительными отклонениями от идеальности, в то время как при высоких температурах образуются промежуточные метастабильные фазы. По термодинамическим данным установлено, что для расплавленных силуминов характерны отрицательные отклонения от идеальности, что вызвано не тепловым, а энтропийным членом гиббсовской свободной энергии;

- установлено, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия сплавов увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается. Теплоемкость сплавов до температуры 600К, при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием – уменьшается. В интервале температуры 600-500К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости. Энтальпия и энтропия сплавов с ростом концентрации ЩЗМ, в целом, растут. Изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, в результате модифицирования ЩЗМ, объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов в результате модификации их структуры;

- установлено, что для сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, т.к. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту происходит уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от

содержания модифицирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации алюминиевого сплава АК9 и сплавов с ЦЗМ, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите, смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации модифицированного компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах, независимо от концентрации хлорид – иона. Установленные зависимости характерны для сплава АК9 с щелочноземельными металлами;

- выявлено, что модифицирование ЦЗМ алюминиевого сплава АК9 значительно повышает его коррозионную устойчивость. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЦЗМ в 3-4 раза, что объясняется модифицирующим действием ЦЗМ на эвтектику (α -Al+Si);

- установлено, что продукты окисления расплава, в котором соотношение Sr:Ge = 1:4 состоит из $SrGe_4O_9$ и GeO_2 . Среди описанных сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов системы Sr-Ge, высокими защитными свойствами отличается оксид состава $SrGeO_3$, формирующийся при окислении интерметаллида эквиатомного состава SrGe, кажущаяся энергия активации которого наиболее высокая среди исследованных расплавов и составляет 452 кДж/моль. Оксидная пленка над чистым германием состоит из GeO_2 и характеризуется невысокими защитными свойствами;

- увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов. Установлено, что с увеличением концентрации иона хлора в электролите в 1,5-2,0 раза возрастает скорость коррозии сплавов. При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область. Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01-1.0 % ЦЗМ в 2,0-3.0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АК9. Модифицирование алюминиево-кремниевой эвтектики в сплаве АК9 ЦЗМ значительно повышает коррозионную устойчивость сплава АК9. При этом значительно

увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в более положительную область значений. Научно обоснован диапазон модифицированного сплава АК9 щелочноземельными металлами.

Эта дает основание считать, что соискатель Олимов Н.С. достоин присуждению учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17- Материаловедение (технические науки).

По работе имеются следующие замечания:

1. Не ясно, почему соискатель проводит коррозионные исследования сплавов только в нейтральной среде, ведь имеются и другие среды, как кислые и щелочные.
2. При чтении текста диссертации встречается некоторые отпечатки, допущены некоторые неточности по отношению научных терминов.
3. Не ясно, чем объясняется механизм модифицирующего воздействия третьего компонента на физико-химические свойства алюминиевых сплавов.
4. В отдельные места текста диссертации имеются некоторые грамматические ошибки. (Например: стр: 35, стр: 80, стр: 132, стр: 185.)

Однако отмеченные замечания никак не снижают научной уровень диссертации.

Актуальность, научная новизна, практическая значимость, степень достоверности полученных результатов свидетельствуют о значительном вкладе автора в материаловедение алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом, щелочноземельных металлов с кремнием и германием. Также важным можно считать вклад работы в выполнении государственных программ.

Заключение

Диссертационная работа Олимова Насруддина Солиховича на тему «Особенности окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами и свойства их сплавов» полностью соответствует критериям п.п. 9-14 «Положения о присуждении

