

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Рахимовой Нахтии Одинаевны

на тему: «Физико-химические свойства алюминиево – бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия (химические науки)

Актуальность темы исследования. В настоящее время в авиастроении, атомной и космической промышленности, приборостроении, радиоэлектронике и электротехнической промышленности и др. стали широко применяться различные полимерные композиционные материалы. Для создания качественных конструкционных материалов получают различные сплавы на основе алюминия с новыми заранее заданными свойствами. Кроме того, он имеет ряд положительных физико-химических и технологических свойств, а также большие запасы сырья.

Для эффективного практического использования и экономии драгоценных материалов, прежде всего, необходимо повысить качество металла. Необходимо также, иметь полную информацию об коррозионных, окислительных свойствах сплавов при различных условиях, особенно при высоких температурах. При этом, нужно совершенствовать методы и средства борьбы с коррозией, снижать экономические потери от неё.

В настоящей работе изучено влияние титана, ванадия и ниобия при легировании на теплоемкость, термодинамические функции, кинетику окисления и анодное поведение исходного алюминиевого сплава AlBe1 и разработаны сплавы с особыми свойствами, которые будут эффективно использованы в различных отраслях промышленности.

Цель исследования - разработка состава высокомодульного, легкого алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и

ниобием, на основе установления их термодинамических, кинетических и анодных свойств.

Для достижения цели исследования соискателем были решены следующие задачи:

- исследованы температурные зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием;
- определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с указанными добавками, выявлен механизм их окисления в твердом состоянии;
- установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов и изучены их защитные свойства;
- экспериментально определено влияние Ti, V и Nb на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в электролитической среде 0,03; 0,30 и 3,00 % NaCl;
- осуществлена оптимизация состава тройных сплавов на основе установленных физико-химических свойств и определены возможные области их использования.

Объектом исследования являются сплавы алюминия различных марок, в том числе с бериллием эвтектического состава Al+1% Be (мас.%), а также с добавками металлического титана, ванадия и ниобия.

Предметом исследования являются термодинамические, кинетические и анодные свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 на основе технических марок алюминия, легированного титаном, ванадием и ниобием.

Научная новизна исследования:

- установлены основные закономерности температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в зависимости от количества легирующего компонента;

- показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава AlBe1 с приведенными добавками увеличиваются, а энергия Гиббса-уменьшается. С увеличением доли титана, ванадия и ниобия в алюминиевом сплаве AlBe1 энтальпия и энтропия уменьшаются, а значение энергии Гиббса увеличивается;
- выявлено, что скорость окисления, легированного указанными добавками алюминиевого сплава AlBe1 в твердом состоянии с повышением температуры, увеличивается, а константа скорости процесса имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Установлено, что окисление исследованных сплавов AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием подчиняется гиперболическому закону;
- методом рентгенофазового анализа изучены оксидные плёнки образующихся на поверхности образцов, идентифицирован их фазовый состав, определена их роль в процессе окисления;
- установлено, что добавки вышеуказанных легирующих элементов до 1,0 мас. % повышают коррозионную стойкость исходного алюминиевого сплава AlBe1 на 30-50 %, в зависимости от количества легирующей добавки происходит смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную сторону;
- при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием наблюдается снижение скорости коррозии.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с указанными легирующими добавками, а также механизм окисления сплавов, расшифрованные продукты окисления сплавов и выявленные их роли в механизме окисления;
- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 от концентрации легирующего компонента в среде электролита NaCl различной концентрации;

- оптимальные составы сплавов, имеющие наименьшую окисляемость и повышенную коррозионную стойкость, представляющие интерес в качестве лёгких конструкционных материалов для ракетно-космической техники и авиации.

Теоретическое значение диссертации. Установленные закономерности влияния структуры и состава сплавов на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций, кинетические и энергетические свойства, коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием расширяют теоретические основы и представления в соответствующих разделах предметов физической и неорганической химий, а также материаловедения.

Рассчитанные термодинамические характеристики изученных систем и результаты исследований соискателя будут служить готовым справочным материалом для специалистов химиков различного профиля.

Практическая ценность исследования:

- разработан оптимальный состав алюминиевого-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, который устойчив к электрохимической коррозии и окислению. Сплав может быть использован при создании новой техники и конструкционных материалов;

- отдельные составы алюминиевого сплава AlBe1 с указанными легирующими добавками защищены малыми патентами РТ №ТJ1123 «Алюминиевый сплав с бериллием» от 13.04.2020 г. и РТ № TJ 1276 «Сплав алюминия с бериллием» от 04.02.2022 г.

- разработанные составы сплавов и способы их получения рекомендуются для использования в авиакосмических конструкциях и изделиях, работающих при высоких температурах;

- опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного учреждения «Центр по исследованию инновационных

технологий при Национальной академии наук Таджикистана» с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

Достоверность диссертационных результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования и синтеза алюминиевых сплавов на модернизированных и усовершенствованных установках с высокой воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других исследователей. Кроме того, достоверность полученных автором результатов подтверждается статистической обработкой данных с использованием современных методик по специальным компьютерным программам.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследования, личном участии в подготовке и проведении экспериментальных работ в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, осуществлении расчетов, в формулировке основных положений и выводов диссертации, подготовке публикаций.

Публикации по материалам диссертационной работы. По результатам исследований соискателем опубликовано 10 научных работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, 4 статьи в материалах международных и республиканских конференций, а также получены 2 малых патента Республики Таджикистан и имеется один акт испытания. Основные результаты диссертации обсуждались и доложены на конференциях различного уровня.

Структура, содержание и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы из 197 наименований и приложения. Работа изложена на 165 страницах компьютерного набора, включает 60 рисунков и содержит 39 таблиц.

Во введении обоснована актуальность и основные проблемы по теме исследования, раскрываются области применения алюминиевых сплавов, изложены цель и основные задачи, раскрыта структура работы.

В первой главе приведен обзор литературных данных по применению алюминиевых сплавов с различными металлами, теплоёмкости и термодинамическим функциям, особенностям высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов, а также влиянию редкоземельных металлов на анодное поведение сплавов. Анализ проведенного обзора показал, что теплофизические и термодинамические свойства, кинетика окисления, анодное поведение алюминиево-бериллиевых сплавов с щелочными и щелочноземельными металлами хорошо изучены. Свойства сплавов, легированные титаном, ванадием и ниобием не изучены, имеются лишь отрывочные сведения. Поэтому системой соискателем сплав AlBe1 легированного титаном, ванадием, и ниобием был выбран в качестве объекта исследования.

Во второй главе представлены результаты исследования влияния титана, ванадия и ниобия на теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиево- бериллиевого сплава AlBe1 (Al+1 мас. % Be). Теплоемкость синтезированных сплавов исследовалась до 800 К. Обработка результатов проводилась с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с Ti, V, Nb автором изучалась в режиме «охлаждения». Определена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AlBe1. Кроме того, соискателем рассчитана температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. С помощью полученных полиномиальных зависимостей им показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Указанные изменения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого эвтектического сплава AlBe1 при его модифицировании связаны с измельчением и ростом степени гетерогенности его структуры. При переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием их энтальпия и энтропия уменьшаются. Значения энергии Гиббса имеют обратную зависимость.

Третья глава диссертации посвящена результатам исследования кинетики окисления, легированного титаном, ванадием и ниобием алюминиевого сплава AlBe1 в твердом состоянии

термогравиметрическим методом. Полученные данные автором математически обработаны. Изучение кинетических кривых окисления легированного алюминиевого сплава AlBe1, показало, что они подчиняются уравнению $y = KX^n$, в котором значение n меняется от 1 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава. Характер окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону. Установлено, что добавки с титаном, ванадием и ниобием к алюминиевому сплаву AlBe1 приводят к образованию химически прочных оксидов, что способствует повышению их жаростойкости.

Самые минимальные значения скорости окисления отмечены у сплава AlBe1 при легировании его титаном, а максимальные у сплавов с ниобием.

В четвертой главе приведены результаты потенциостатического исследования влияния титана, ванадия и ниобия на анодное поведение сплава AlBe1 в среде 0,03; 0,30 и 3,00 % NaCl. Показано, что легирование сплава AlBe1 исследуемыми металлами в пределах 0,05-1,00 мас. % смещает потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область во всех концентрациях NaCl. Легированные сплавы имеют более низкие значения скорости коррозии по сравнению с исходным сплавом. При содержании добавок от 0,05-1,00 % скорость коррозии исходного сплава уменьшается от 30 до 50 %. При повышении концентрации NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента, а потенциал свободной коррозии тоже растет.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертационной работы, а её результаты доложены и обсуждены на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа написана хорошо, содержит большое количество рисунков и таблиц, но при чтении возникли некоторые вопросы.

1. В автореферате (стр. 9) отмечено, что теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 при повышении температуры увеличивается и с ростом содержания титана в сплаве уменьшается, но причина не объяснена?

2. В работе изучена кинетика процесса окисления твердых алюминиевых сплавов, легированных титаном, ванадием и ниобием (глава 3). Если полученные результаты были объяснены с учетом электронного строения атомов металлов и их характерных свойств, то причины и механизм процессов были бы более понятны и обоснованы.

3. Автором методом рентгенофазового анализа показано, что оксиды сплава AlBe1 с добавками различного состава состоят в основном из простых оксидов Al_2O_3 , BeO , Be_2O_3 , Ti_2O , V_2O , Nb_2O и оксидов сложного состава типа: $Al(OH)_3$, $Al_{21.333}O_{32}$, $(Ti_2O)(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$, $TiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$, $V_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$, $V(H_2O)OH$, $Nb_{2.74}Al_{22}O_{38}$. Для легирования соискателем используют достаточно малые концентрации добавок, чем объясняется довольно сложный и многообразный состав оксидов?

4. При легировании сплавов предложенными соискателем металлами скорость коррозии понижается почти на 30-50 % по сравнению с исходным, почему? За счёт чего это происходит?

5. В диссертации и автореферате встречаются грамматические и стилистические ошибки (например, стр. 21; 32; 47; 58 и т.д.).

Отмеченные замечания несколько не умаляют достоинства диссертационной работы Рахимовой Н.О. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений. Публикации автора в ведущих научных рецензируемых журналах вполне отражают содержание работы, а автореферат соответствует содержанию диссертации.

З а к л ю ч е н и е:

Диссертационная работа Рахимовой Нахтии Одинаевны на тему: «Физико-химические свойства алюминиево – бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием» является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком научном уровне. Проведен большой объем экспериментальных работ, достоверность полученных результатов и выводы обоснованы. Диссертационная работа написана хорошо, аккуратно оформлена. По актуальности, поставленной цели и задачам, объёму проведённых исследований, новизне полученных результатов, их научной и

практической значимости работа вполне соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. за № 824, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Рахимова Нахтия Одинаевна за разработку физико-химических основ синтеза алюминиево - бериллиевых сплавов с легирующими добавками титана, ванадия и ниобия, обладающих положительными физико-химическими и технологическими свойствами заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент, директор
Агентства по химической, биологической,
радиационной и ядерной безопасности
Национальной академии наук Таджикистана
доктор технических наук, доцент



Мирсаидзода Илхом

Адрес: Республики Таджикистан, 734025 г. Душанбе, пр. Рудаки 33,
Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной
безопасности НАН Таджикистана.

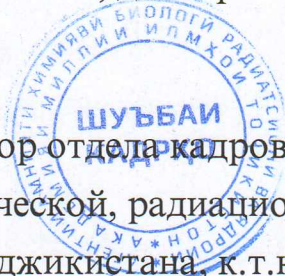
Телефоны: +992- 985-87-55-55; +992-372-27-83-83.

E-mail: i.mirsaidzoda@cbrn.tj

Подпись директора Агентства по химической, биологической,
радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук
Таджикистана, доктора технических наук, доцента Мирсаидзода Илхома

заверяю:

Инспектор отдела кадров Агентства по химической,
биологической, радиационной и ядерной безопасности
НАН Таджикистана, к.т.н.



Ш. Шосафарова

01.06.2023.