

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бердиева Асадкула Эгамовича «Физико-химические свойства сплавов особоочистого и технического алюминия с редкоземельными металлами, сурьмой и элементами подгруппы германия», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Бердиева А.Э. представлена в виде специально подготовленной рукописи на 256 стр., содержит 93 таблицы, 100 рисунков. Она состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, библиографии (178 наименований), приложений. Основные научные результаты диссертации опубликованы в научных изданиях. Автореферат раскрывает основное содержание диссертации.

Диссертация Бердиева А.Э. отвечает формуле специальности 02.00.04 – физическая химии, как раздела химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами;

область исследования: Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Актуальность исследований. Металлические сплавы очень часто используют в работах с газообразными и различными агрессивными средами при достаточно высоких температурах. Отсюда, исследование составов сплавов, их физико-химических свойств и условий при которых условия эксплуатации

сплавов, расширения областей их применения, улучшения их теплофизических и термодинамических характеристик, является очень **актуальной** задачей.

Алюминий является одним из металлов, активно используемых в различных областях техники и электроники, в том числе и для создания тонких пленок при разработке интегральных микросхем и проводниковых цепей. Особочистый алюминий и сплавы на его основе позволяют улучшить характеристики приборов. Кроме того, такие сплавы расширяют области применения особочистого и технического алюминия в других отраслях науки и техники, в частности в сфере получения тонкопленочных материалов на основе алюминия.

Физико-химические свойства алюминия позволяют успешно применять его в различных областях промышленности и техники. Но все чаще для усиления антикоррозионных и свойств алюминия используют его сплавы с редкоземельными и другими металлами, добавки которых в алюминий значительно улучшают его физико-химические характеристики, вследствие образования различных структур, обладающих физико-химическими характеристиками, превышающими свойства исходных компонентов. Поэтому изучение физико-химических свойств сплавов алюминия в бинарных и многокомпонентных системах, несомненно, является **актуальной задачей**.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований автором установлены:

- температурная зависимость удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12, и АК12М2 с германием, оловом и свинцом;

- кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12, АК12М2 на основе технического алюминия с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмы в твердом состоянии;

- место модифицирующих элементов в формировании фазового состава сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12, и АК12М2 с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой и определены их роли в механизме процесса окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12, и АК12М2 от содержания РЗМ цериевой подгруппы, элементами подгруппы германия и сурьмы, в среде электролита хлорида натрия различной концентрации.

Автором получен большой объем данных по электрохимическим свойствам сплавов алюминия, модифицированных редкоземельными металлами, преимущественно цериевой подгруппы, элементами подгруппы германия и сурьмой. Проведены исследования теплофизических и термодинамических характеристик изучаемых сплавов.

Получены уравнения, описывающие зависимости электрохимических, теплофизических и термодинамических характеристик сплавов особочистого и технического алюминия марок А5N, АК1, АКМ2, АК1М2, АК7М2, АК12, АК12М2 и др. от состава сплавов, что позволяет проводить расчеты данных характеристик для сплавов других концентраций легирующих элементов, без проведения трудоемких экспериментов.

Установлены закономерности изменения кинетических и термодинамических характеристик процесса окисления сплавов АК1, легированного иттрием и эрбием, сплавов АК12, АК12М2, легированных редкоземельными элементами подгруппы церия и сурьмой, сплавов АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, сплавов АК7М2, легированных элементами подгруппы германия в твердом состоянии.

Установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов А5N, АК1, АКМ2, АК1М2, АК7М2, АК12, АК12М2, содержащих РЗМ, металлы подгруппы германия и сурьмы, и установлена их роль в формировании механизма процесса окисления сплавов. Определены закономерности изменения анодных характеристик сплавов в зависимости от содержания РЗМ, металлов подгруппы

германия и сурьмы электролите NaCl различной концентрации, в зависимости от рН среды.

Установлены температурные зависимости теплоемкости и термодинамических характеристик сплавов особочистого и технического алюминия с редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой.

Работа имеет большое практическое значение, которое заключается в разработке оптимального состава сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12 и АК12М2 на основе технического алюминия марки А0 с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, отличающихся коррозионной стойкостью для применения в машиностроении и приборостроении для получения алюминиевых сплавов

Разработанные оптимальные составы алюминиевых сплавов защищены пятью патентами Республики Таджикистан.

Обоснованность и достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена тщательностью проведения экспериментов по синтезу сплавов, установлению состава сплавов, исследованию анодных характеристик сплавов, кинетики окисления и измерению теплофизических характеристик, корректностью применяемых в работе физико-химических методов исследований; 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 рецензируемых журналах; обсуждением основных результатов на различных научных конференциях.

Сформулированные соискателем выводы логично основываются на приведенных в диссертации литературных данных и результатах собственных исследований. Очень важными факторами, подтверждающими достоверность

полученных результатов является установление закономерностей изменения температурных зависимостей теплофизических характеристик и термодинамических функций сплавов А5N, АК1, АКМ2, АК1М2, АК7М2, АК12, АК12М2, легированных редкоземельными металлами, металлами подгруппы германия и сурьмой.

Публикации основных результатов, положений и выводов, приведённых в диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 75 работ, из которых 2 монографии, 32 статьи в ведущих рецензируемых изданиях из списка ВАК Российской Федерации и 36 материалов докладов и выступлений на конференциях и семинарах республиканского и международного уровней. Так же были получены 5 малых патентов Республики Таджикистан. Вышеизложенное позволяет констатировать достаточно высокий уровень апробации диссертационного исследования.

Материал диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно обоснованы.

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.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. При исследовании анодных характеристик и коррозионной стойкости сплавов алюминия (АК1, АК1М2 и др.) логично было бы привести и результаты исследования в порядке, соответствующем положению этих элементов в периодической системе элементов Sc, Y, LaEr, Yb. Тогда было бы удобнее рассматривать зависимости данных характеристик от положения элемента в периодической системе и связать эти характеристики с электронным строением легирующих элементов. Кроме того, можно было бы связать анодные

и термодинамические характеристики изучаемых сплавов с электронными характеристиками атомов РЗМ, элементов подгруппы германия и сурьмы. Ведь легирующие элементы принадлежат к разным семействам: германий и его аналоги и сурьма принадлежат к семейству р-элементов, скандий, иттрий, лантан – к семейству d-элементов, церий, празеодим, неодим и др. принадлежат к семейству 4f-элементов, а это, несомненно, должно оказывать на свойства легирующих металлов решающее воздействие.

2. Автору можно было не рассматривать в литературном обзоре коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с медью (стр. 36), так как медь не входит в число объектов исследования в диссертационной работе. Это несколько сократило бы объем диссертации

3. Автор рассматривает анодное поведение сплава АК1М2, модифицированного скандием (стр. 187) и иттрием (стр. 191) отдельно. Было бы более наглядно рассмотреть их вместе. Тогда было бы более наглядно продемонстрировано сходство или различие в электрохимических свойствах сплавов, модифицированных скандием и иттрием при одинаковых концентрациях.

4. Аналогично можно было бы рассмотреть электрохимические характеристики сплава АК7М2, модифицированного элементами подгруппы германия. Сопоставление скорости коррозии при одинаковых концентрациях легирующих металлов в сплавах и в одинаковых концентрациях растворов хлорида натрия позволило бы наглядно показать различие в скоростях коррозии сплава АК7М2, легированных германием (стр. 196), оловом (стр. 198), свинцом (стр. 200) и связать это различие со строением электронных оболочек атомов германия (заполнен кайносимметричный 3d-подуровень), олова и свинца (заполнен кайносимметричный 4f-подуровень).

5. В таблице 3.2 приводятся кинетические и энергетические параметры сплава АК1М2, модифицированных скандием. Указывается, что при увеличении концентрации скандия в сплаве до 0,5 масс. % скандия уменьшается

скорость коррозии и увеличивается эффективная энергия активации. Но результаты таблицы 3.2 показывают на увеличение скорости коррозии (от 2,23 кг/м²с¹ до 2,98 кг/м²с¹) и уменьшение энергии активации (от 114,93 кДж/моль до 86,26 кДж/моль).

6. На стр. 141 в параграфе «Окисление сплава АК7М2, модифицированного свинцом» в начале параграфа приводятся сведения по бинарной системе Al-Si. В этом нет никакой необходимости, так как в этом параграфе нет сведений по исследованию этой системы.

7. Автор в качестве количества вещества использует понятие «молярная масса сплава». Но непонятно, как автор считал молярную массу сплава. Сплавы не имеют обычной химической формулы, характерной для соединений химических элементов. Они, чаще всего, не являются соединениями постоянного состава. Поэтому для сплавов используют в расчетах понятие «моль-атом». Эта величина учитывает атомную долю, которую вносит каждый металл в формулу металлического соединения или сплава.

8. Работа хорошо оформлена и иллюстрирована большим количеством рисунков. Тем не менее, встречаются стилистические погрешности и опечатки, несогласованное приведение данных (стр. 3, 4, 5, 10, 22, 32,45, 114, 135, 161, 165, 182, 184 (табл. 4.2), 190, 209, и др.). В табл. 1.4 нет сведений о теплоемкости монокристаллического иттрия, в ней приведены такие данные для скандия. Теплофизические данные для монокристаллического иттрия приведены в табл. 1.5 (стр. 19). Кинетические и энергетические характеристики окисления олова приведены не в табл. 1.6, а в табл. 1.7 (стр.21). Энергия активации олова 33,5 кДж/моль, а не 36,82 кДж/моль как указано в диссертации (стр. 21). Энергия активации 36,82 кДж/моль является энергией активации германия. Не всегда ссылки на литературный источник соответствуют действительности. Так на стр. 25 ссылка на сведения об окислении сплава алюминий-лантан указана 2,4,5, но на самом деле эти ссылки на работы 46-53.

9. На стр. 20 не закончено предложение о растворимости ... с ростом концентрации кремния до 16 масс. %.

10. Не совпадает число публикаций по теме диссертации в автореферате (75) (стр. 6) и в диссертации (73) (стр.10).

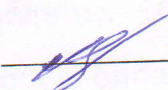
Подводя итог анализу представленной диссертации, считаю необходимым отметить, что указанные замечания не снижают достоинств работы и ее общей положительной оценки; большая часть этих замечаний носит дискуссионный характер. Автором проделана большая и очень трудоемкая работа, получен большой фактический материал по анодным, коррозионным, теплофизическим, термодинамическим и кинетическим характеристикам изучаемых систем сплавов, их устойчивости на воздухе и в растворах электролита.

В целом, диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, в котором достаточно успешно решен ряд актуальных теоретических и практических задач электрохимии металлических систем, и в области защиты металлических поверхностей при воздействии различных факторов внешней среды.

Диссертационная работа «Физико- химические свойства сплавов особочистого и технического алюминия с редкоземельными металлами, сурьмой и элементами подгруппы германия» отвечает требованиям «ПОЛОЖЕНИЯ О ПОРЯДКЕ ПРИСУЖДЕНИЯ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ», предъявляемым к докторским диссертациям: содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, которые можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, имеющее важное значение для развития физической химии металлических систем. Диссертационная работа имеет внутреннее единство, в ней отражен личный вклад автора в науку, а ее автор,

Бердиев Асадкул Эгамович, заслуживает присвоения ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
кафедры физической и неорганической химии
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»
656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90,
Тел.: +7 (3852) 66-74-92
e-mail: novozhenov@email.asu.ru

 В.А. Новоженов

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ: НАЧАЛЬНИК
ДОКУМЕНТАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ




19