

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Норовой Муаттар Турдиевны «Физико-химические свойства промышленных алюминиево-магниевых сплавов с щелочноземельными и редкоземельными металлами», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Норовой М. представлена в виде специально подготовленной рукописи на 275 стр., содержит 88 таблиц, 107 рисунков. Она состоит из введения, четырех глав, заключения, общих выводов, списка использованной литературы из 238 наименований и приложения. Основные научные результаты диссертации опубликованы в научных изданиях. Автореферат раскрывает основное содержание диссертации.

Диссертация Норовой М.Т. 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. Алюминий и магний, а также их сплавы, являются одними из наиболее широко используемых конструкционных материалов. Это обуславливается высокими механическими свойствами, лёгкостью, низкой температурой плавления, хорошими внешними качествами алюминия и магния. Сплавы системы Al–Mg широко применяются при производстве деталей и

конструктивных элементов летательных аппаратов, двигателей автомобилей, проводах и других областях техники и промышленности и в перспективе ожидается ещё большее их использование для авиаракетной и ядерной техники. Но алюминий и магний являются химически активными металлами (электроотрицательность магния равна 1,2, а электроотрицательность алюминия 1,5), поэтому существенным недостатком этих сплавов является коррозионная нестабильность. 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.

Но все чаще для увеличения антикоррозионных и свойств алюминия и магния и сплавов на их основе используют 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, также является **актуальной задачей**.

Целью диссертационной работы Норовой М.Т. явилось установление механизма и закономерностей изменения физико-химических свойств промышленных алюминиево-магниевых сплавов АМг0.2, АМг2, АМг3, АМг4, АМг6 с щелочноземельными и редкоземельными металлами, и разработка на их основе новых составов сплавов для использования в судостроительной, автомобильной, авиационной и строительной отраслях.

Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить изменение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи промышленных алюминиево-магниевых сплавов АМг2, АМг3, АМг4, АМг6, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, La, Pr, Nd), от температуры и состава;

- изучить кинетику и механизм процесса окисления промышленных алюминиево-магниевых сплавов АМг0.2, АМг2, АМг3, АМг4, АМг6 с щелочноземельными и редкоземельными металлами, в твёрдом состоянии;

-изучить основные электрохимические характеристики промышленных алюминиево-магниевых сплавов со щелочноземельными и редкоземельными металлами на предмет их устойчивости в агрессивных средах;

-исследовать продукты окисления исследованных сплавов с оценкой их влияния на параметры процесса окисления;

- рассчитать изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса промышленных алюминиево-магниевых сплавов легированных РЗМ, от температуры и концентрации;

С поставленными задачами автор успешно справилась. В работе:

-установлены закономерности изменений теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи промышленных алюминиево-магниевых сплавов с РЗМ цериевой подгруппы (Sc, Y, Ce, La, Pr, Nd), в зависимости от температуры и состава сплавов, показано, что фазовые превращения и переходы в сплавах в пределах исследованных температур не происходит;

-установлено, что независимо от состава для всех сплавов характерно увеличение теплоёмкости с ростом температуры;

-выявлено, что величина теплоёмкости уменьшается при увеличении концентрации РЗМ в алюминиево-магниевых сплавах. Для сплавов одинакового состава при одинаковой температуре теплоёмкость снижается по ряду РЗМ от скандия к неодиму;

-показано, что величины энтальпии и энтропии сплавов при переходе от исходных промышленных алюминиево-магниевых сплавов к сплавам с редкоземельными металлами уменьшаются, а величина энергии Гиббса от сплавов со скандием к неодиму увеличивается.

-установлено, что окисление сплавов в твёрдом состоянии в целом подчиняется линейно-параболическим и гиперболическим зависимостям. Реакция на начальном этапе протекает в кинетической области с переходом в диффузионную, которая является доминирующей. Добавки РЗМ, в качестве

легирующего элемента являются перспективными по сравнению со щелочно-земельными металлами;

-определена роль легирующих элементов в формировании продуктов окисления сплавов и их защитной способности. Легирующие элементы уже при небольших концентрациях участвуют в образовании защитной оксидной пленки, входя в состав основного оксида на основе алюминия и магния. Второй главный компонент – магний и щелочно-земельные металлы по своей природе образуют кроме комплексных оксидов и отдельную фазу;

-определена степень влияния легирующих элементов (ЩЗМ и РЗМ) на электрохимические свойства промышленных алюминиево-магниевых сплавов, содержащих от 0.2 до 6.0 мас.% магния.

Работа имеет большое практическое значение и заключается в:

- использовании полученных результатов как научной основы для разработки новых по составу и качеству сплавов;

- разработке новых составов промышленных алюминиево-магниевых сплавов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные металлы, с определенными физико-химическими характеристиками;

-внедрении некоторых результатов в производство.

Подтверждение практической значимости работы Норовой М.Т. является то, что выполнялась она в рамках государственных программ - «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 гг», и Программы «Внедрение важнейших разработок в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2015 гг.».

Разработанные оптимальные составы алюминиевых сплавов защищены пятью патентами Республики Таджикистан. Один из них (сплав на основе алюминия, малый патент РТ № ТЈ 212) внедрён на ГУКП «Троллейбус» в качестве токосъёмных вставок для троллейбусных линий.

Обоснованность и достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена тщательностью проведения экспериментов по синтезу, установлению состава, исследованию анодных характеристик сплавов, кинетики окисления и измерению теплофизических характеристик полученных сплавов, 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 АМг2, АМг3, АМг4, АМг6, легированных редкоземельными металлами.

Публикации основных результатов, положений и выводов, приведённых в диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 70 работ, из которых 2 монографии, 25 статей в ведущих рецензируемых изданиях из списка ВАК при президенте Республики Таджикистан и 38 материалов докладов и выступлений на конференциях и семинарах республиканского и международного уровней, получены 5 малых патентов Республики Таджикистан. Вышеизложенное позволяет констатировать достаточный и 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 описании изменения термодинамических функций (стр. 100) автор указывает на то, что добавки РЗМ до 0,5 мас.% к сплаву АМг2 практически не влияют на изменение термодинамических функций и объясняет это модификацией структуры сплавов и образованием тройных соединений. Это, в принципе, справедливо, но надо обратить внимание на то, что при таких концентрациях РЗМ с алюминием образуют интерметаллическое соединение состава РЗМАл_3 . Это тоже может подтверждать неизменность термодинамических функций сплавов.

2. Автор указывает, что окисление сплавов исследовали неизотермическим методом. Это не совсем верно, так как изменение массы проводили последовательно при температурах 673-873 К. Такие измерения относят к изотермическим. Неизотермические условия проводят при непрерывном программированном изменении температуры.

3. На стр. 166 в табл. 3.21 использованы внесистемные единицы (ккал/моль вместо кДж/моль) при описании энергий ионизации и энтальпий образования оксидов MeO .

4. Автор не обратила внимание на то, что дополнительным фактором, усиливающим коррозию металла в нейтральном растворе, является образующийся трихлорид алюминия (AlCl_3), который интенсивно гидролизуеться с образованием основного хлорида алюминия (Al(OH)Cl_2), при этом образуется подкисленная среда, усиливающая коррозию алюминия (стр. 192).

5. На стр. 194 не совсем удачное название заголовка табл. 4.9 «Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв. корр., В) сплава АМг0.2 от содержания сплава в среде хлорида натрия». Из этого заголовка достаточно трудно определить где расположены потенциалы (х.с.э), так как не указан столбец со значениями потенциалов. Аналогичное замечание касается табл. 4.11 (стр. 197), 4.13 (стр. 200), табл. 4.17 (стр. 210).

6. На стр. 204 автор пишет, что потенциал свободной коррозии сплава АМг2, легированного РЗМ, сдвигается в отрицательную сторону под

воздействием хлорид-ионов, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов. Но уже далее по тексту приводятся «концентрации легирующих добавок 0,2 мас. % РЗМ благоприятно влияют на потенциал свободной коррозии сплава АМг2» и приводятся в качестве примера благоприятное действие неодима и празеодима на процесс свободной коррозии (снижение потенциала коррозии с 0,875-0,913 В до 0,695-0,730 В в растворах 0,03 и 3,0 % NaCl. Видимо, приводя высказывание о снижении коррозионной стойкости, автор имела ввиду не все изученные РЗМ, а только церий. Лучше было бы привести те концентрации РЗМ, которые уменьшают коррозионную стойкость сплавов.

7. На стр. 223 автор пишет, что основным методом исследования пассивности «съёмка потенциостатических анодных поляризационных кривых». Лучше бы звучало: «основным методом исследования пассивации является изучение потенциостатических анодных поляризационных кривых».

8. В работе встречаются стилистические погрешности: стр. 52, 56, 66, 100, 102, 110, 213.

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 или рекомендательный 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. Особенно ценным является построение зависимостей изменения величин тепловых и термодинамических характеристик от температуры, что позволяет производить расчеты таких характеристик не проводя трудоемких экспериментов.

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 промышленных алюминиево-магниевого сплавов с щелочноземельными и редкоземельными металлами» 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, Норова Муаттар Турдиевна заслуживает присвоения ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,

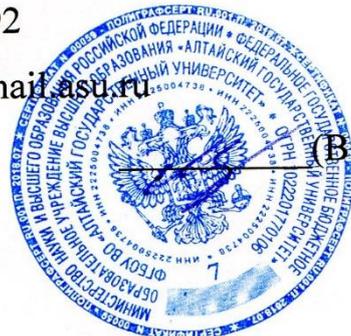
Кафедры физической и неорганической химии

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90,

Тел.; +7(3852) 66-74-92

e-mail: novozhenov@mail.asu.ru



(В.А. Новоженов)