

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сафарова Амиршо Гоибовича «Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.02.00 - Материаловедение (в машиностроении)

Актуальность исследований.

Алюминий и его сплавы благодаря своим технологическим и эксплуатационным свойствам являются важнейшими материалами современной техники различного назначения. В связи с этим, с каждым годом растёт число исследований по разработке сплавов на основе алюминия. Рецензируемая диссертационная работа на тему **«Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом»**, относится к числу таких исследований, выполненных для получения алюминиевых сплавов улучшенного качества. Исследуемая тема актуальна для современной промышленности, нуждающейся в высококачественных и легких металлических материалах, позволяющих на их основе производить изделия и конструкции с высокими характеристиками конструктивного качества, коррозионной стойкости в агрессивных средах и доступности, как по исходному сырью, так и по технологии производства. Актуальность темы диссертации, также важна для промышленности Таджикистана, где имеется производство алюминия и данное исследование может способствовать организации новых сплавов на основе алюминия, что в итоге страна будет экспортировать не только металлический алюминий, но и его высококачественные сплавы.

Степень изученности научной проблемы.

Диссертационная работа Сафарова А.Г. посвящена определением теплоемкости и термодинамических параметров многокомпонентных сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом в

зависимости от содержания легируемых добавок и температуры, а также степени окисления этих сплавов при повышенных температурах и их коррозионностойкость в растворе хлорида натрия разной концентрации.

Целью диссертационной работы заключается в исследовании температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса), кинетики высокотемпературного окисления и электрохимического поведения алюминия, алюминиево-кремниевого сплава АК8 и алюминиево - железного сплава АЖ 4.5, легированного оловом, свинцом, сурьмой, висмутом и разработке на их основе составов новых литейных алюминиевых сплавов с модифицированной структурой.

Общие принципы построения и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на 281 страницах компьютерного набора, включает 94 рисунков, 77 таблиц, 195 библиографических наименований.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе «Физико-химические свойства алюминия и промышленных сплавов на его основе» приведён литературный обзор о структурообразование и свойствах сплавов алюминия с железом, сурьмой, оловом, свинцом и висмутом, указаны теплофизические их свойства, рассмотрен механизм окисления алюминия и его сплавов с указанными легирующими элементами. Также анализированы некоторые физико-механические свойства литейных алюминиево-кремниевых сплавов, описан процесс коррозии алюминия и его промышленных сплавов в различных условиях. Приведённый материал в основном справочный и он широко освещён в учебниках и справочниках по алюминию и его сплавов. Однако, без детального анализа приведённых справочных данных, соискатель заключает, что «в литературе нет сведений о физико-химических свойствах литейных алюминиево-кремниевых сплавов систем Al-Si и Al-Fe, а также имеются неполные сведения о

структурообразовании, теплофизических, физико-механических свойствах и окисляемости алюминиевых сплавов Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплавов АК8, АК4,5 с добавками указанных легирующих элементов. Также не имеется информация о коррозионном поведении сплавов вышеуказанных систем». Исходя из данного заключения, соискателем определены цель и задачи исследования.

Объектами исследования являются алюминиевые сплавы систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплавов АК8, АК4,5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута.

Предметом исследования является:

- исследование физико-химических свойств указанных сплавов для установления влияния состава, температуры и характера среды на них.

Во второй главе «Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов алюминия с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом» описана аппаратура и методика исследования теплоёмкости твердых тел, приведены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций сплавов систем алюминия, олово, свинца, сурьмы и висмута. Результаты определения значений теплоемкости сплавов от температуры аппроксимированы в виде степенного уравнения третьей степени с определением значений эмпирических коэффициентов. Проведены, также расчёты значений энтальпии, и энергии Гиббса образования алюминиевых сплавов на основе алюминия марки А7Е и сплава АЖ4,5. В зависимости от содержания легирующих элементов в составе сплавов на основе А7Е при варьирования значение температуры через каждые 25° в интервале от 300 К до 450К при использования олова, через каждые 50° в интервале от 300 до 550К при использовании свинца и через каждые 100° в интервале от 300К до 800К-при использовании сурьмы в качестве легирующих элементов. При использовании висмута в качестве легирующего элемента такие измерения проведены в интервале температуры от 300К до 500К. В общем выполнены 560 измерений и вычислений по определению значений теплоемкости и термодинамических параметров образования сплавов.

Алюминиевые сплавы на основе А7Е получены при варьировании легирующих элементов в количествах 0,5, 1,0,3,0 и 5,0% общей массы.

В составе сплавов на основе АЖ4,5 содержание легирующих элементов составляет 0,0,5, 0,1,0,5 и 1,0% от общей массы. Состав использован в качестве легирующих элементов олова, свинца и висмута. При использовании олова и свинца температура исследования варьирована от 300 К до 700 К, а при использовании висмута от 300 К до 800 К с интервалом изменений в 100°. В целом выполнены 384 измерений и вычислений тепловых и термодинамических параметров сплавов на основе АЖ4,5.

При исследовании тепловых свойств сплавов на основе А7Е и АЖ4,5 обнаружена общая закономерность повышения значений теплоемкости, энтальпии и энтропии и уменьшения значения энергии Гиббса с ростом температуры, что вполне соответствует положению физической химии металлов и сплавов об изменениях указанных параметров при изменении температуры.

Следует отметить, что при соблюдении общей закономерности изменения тепловых параметров сплавов при постоянном количестве легирующего элемента, при варьировании содержания добавки исследуемых вариантов эта закономерность не соблюдается. Так, например согласно значениям таблицы 2.28 при введении висмута в количестве 0,05% в составе сплава АЖ4,5 его теплоемкость повышается при температурах от 300К до 700К, при температуре 800К-уменьшается, при содержании висмута 0,1% значение теплоемкости снижается в интервале температур 300К-700К, а при 800К-повышается, при содержании висмута в 0,5%- при температурах 300 К и 800К, оно заново повышается, при других температурах –снижается, при содержании добавки 1,0% значение теплоемкости практически равно, что и при содержании добавки 0,5%. Аналогичная картина наблюдается и в значениях термодинамических параметров (см. Табл.2.29). В работе не сделаны анализы таких расхождений в значениях теплоемкости и термодинамических параметров.

Также в работе имеется дублирование изложения результатов в таблицах и на рисунках. Даже в заключение к главе 2 имеются дублирование данных в таблицах 2.30-2.33.

В главе 3 «Кинетика высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с железом, сурьмой, оловом, свинцом и висмутом» описана аппаратура и методика термогравиметрического исследования кинетики окисления сплавов, приведены кинетические зависимости окисления сплавов с разными содержаниями легируемых добавок при варьировании температуры в пределах от 1003К до 1423К в зависимости от состава сплава. Определены зависимости скорости окисления сплавов при разных температурах от времени, вычислены величины скорости окисления в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и кажущаяся энергия активации реакции окисления в $\text{кДж}/\text{моль}$. Для подтверждения протекания процесса окисления, также сняты ИК-спектры и штрих-дифрактограммы РФА продуктов окисления сплавов.

Экспериментально определено, что:

- алюминиево-висмутовые сплавы имеют более высокие скорости окисления, чем алюминиево-сурьмяные сплавы;
- с повышением температуры степень окисляемости сплавов возрастает;
- продуктами окисления сплавов являются двух и трехкомпонентные оксиды соответствующих металлов.

Проведён большой объём исследований процессов окисления сплавов при варьирования количеств легирующих элементов в широких пределах, вплоть до соотношении алюминий : легирующий элемент=1:1 (см.Таблицу 3.2), содержание сурьма:алюминий=0,0- 100%), однако, при этом широкий анализ механизмов влияния легирующих добавок для повышения или снижения степени окисляемости алюминиевых сплавов при повышенных температурах не сделан.

Определение скорости реакции указано, как «истинное», а значение энергии активации, как «кажущаяся», эти понятия несовместимы друг с другом. Экспериментально определяемую величину скорости реакции принято

называть, как «наблюдаемая скорость реакции», которой термин «кажущаяся энергия активации» будет соответствовать.

В главе 4 **«Коррозия алюминиевых сплавов с сурьмой, оловом, свинцом и висмутом»** в подразделе 4.1 отмечается, что проведено ускоренное испытание коррозионной стойкости сплавов в 30-% -ом растворе азотной кислоты, однако данных экспериментов не приведены и также отсутствует ссылка на опубликованной работе соискателя. В подразделе 4.2 исследовано анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой в растворе электролита хлористого натрия. Содержание висмута в алюминиевом сплаве варьируется от 0,005 до 4,0%, а содержание сурьмы от 0,01 до 20,0 масс.%. Обнаружено двойственный характер влияния легирующих элементов на коррозионностойкость сплава: при содержании добавки до 0,1масс.% коррозионностойкость сплава возрастает, а при дальнейшем увеличении доли добавки в сплаве уменьшается.

В подразделе 4.3 приведены экспериментальные данные по влиянию легирующих добавок сурьмы и висмута на электрохимическую коррозию алюминиево-кремниевого сплава АК8. Наблюдается эффективность применения добавки сурьмы и висмута до 0.05 масс.% при увеличении содержания добавки их сурьмы или висмута коррозионностойкость сплава падает.

Исследовано, также анодное поведение сплава АЖ4,5 с оловом, свинцом и висмутом в растворе хлористого натрия. Обнаружено, что легирование данного сплава указанными металлами повышает его коррозионностойкость в 1,5-2,0 раза в зависимости от концентрации агрессивного раствора.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

Степень обоснованности и достоверности основных результатов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Выводы и положения, сформулированные соискателем, обоснованы полученными результатами проведенных экспериментальных исследований:

- по синтезу сплавов, установлению их составов, исследованию анодных характеристик сплавов, кинетики их 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 условиях;
- разработкой новых решений на уровне изобретения с получением патентов РФ;
- публикациями в рецензируемых журналах;
- обсуждением основных результатов на различных научных конференциях.

Сформированные диссертантом выводы логичны, основываются на приведенных в диссертации литературных данных и результатах собственных исследований. Важными факторами, подтверждающими достоверность полученных диссертантом результатов, является установление закономерностей изменения температурных зависимостей теплофизической характеристики и термодинамических функций алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb,Sb,Bi), сплава АЖ4.5 с добавками олова, свинца и висмута, установления их коррозионностойкости в агрессивных средах и степень окисляемости при повышении температуры.

Научная новизна диссертационной работы.

На основе экспериментальных исследований диссертантом установлены:

-значения теплоемкости и изменений термодинамических функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевых сплавов систем Al-Sn

(Pb,Sb,Bi), сплава АЖ4.5 с добавками олова, свинца и висмута в зависимостей от содержаний легированных добавок и изменений температуры в широких пределах, что позволяет дополнить банк справочных данных научной литературы по указанным сплавам;

-кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8 и АЖ4.5 с добавками олова, свинца сурьмы и висмута, позволяющие использовать разработанные сплавы в определённых условиях эксплуатации изделий из них;

-роль модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с оловом, свинцом сурьмой и висмутом и определении механизмах высокотемпературного окисления сплавов ;

-закономерности изменения анодных характеристик сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с оловом, свинцом сурьмой и висмутом, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Практическое значение работы заключается в том, что разработаны металлургические способы улучшения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов АК8 и АЖ4.5 путём микролегирования их малыми добавками олова, свинца, сурьмы и висмута и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

Публикации основных результатов, положений и выводов, приведённых в диссертации. Материалы диссертации прошли достаточно широкую апробацию. По теме диссертационной работы автором опубликовано 52 работы, из которых 25 статей в ведущих рецензируемых изданиях из списка ВАК при Президенте Республики Таджикистан, и 27 материалов докладов и выступлений на конференциях и семинарах республиканского и международного уровней, получен 5 малых патента Республики Таджикистан.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов решении поставленных задач; подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической

обработке экспериментальных результатов; формулировке основных положений и выводов диссертации.

Соответствие автореферата содержанию диссертации. В автореферате диссертации изложены основные положения и выводы, показан вклад автора в проведенное исследование, степень новизны и практической значимости результатов исследования, обсуждены полученные данные. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Изложение результатов экспериментов дублировано: они представлены в таблицах и одновременно на рисунках, что не соответствует принципу лаконичного изложения результатов исследований, принятого в научной литературе.

2. В работе не имеются данные об основных свойствах сплавов: плотности, прочности, твердости, деформативности, теплопроводности, электропроводности и др. Без их знания трудно осмыслить полученных значений теплоемкости, коррозионной стойкости и других изученных свойств.

3. Значение теплоемкости сплавов подчиняются принципу аддитивности, т.е. при известном компонентном составе сплава и удельных количествах компонентов по значениям теплоемкости чистых компонентов, можно вычислить теплоемкость сплава. Такое сравнение показало бы, насколько полученные экспериментальные значения теплоемкости сплава, полученные методом сранения с теплоемкостью эталона.

4. Выше было отмечено об несоответствии некоторых полученных значений теплоемкости и изменений термодинамических параметров общим закономерностям их изменения по температуре. Не выяснены механизмы и причины таких расхождений. Возможно это ошибки эксперимента?

5. Полученные в главах 3 и 4 экспериментальные результаты в основном обоснованы теоретическими объяснениями механизмов окисления и коррозионностойкости сплавов, однако экспериментальные результаты по определению теплоемкости и изменений термодинамических параметров

образования сплавов не получили достаточного теоретического осмысления механизмов влияния добавок и их количества на изменения значений этих свойств сплавов.

6. Коррозионностойкость сплавов исследована только в растворе хлористого натрия. А как изменяется свойство сплавов в других агрессивных средах?

7. Также из описания работы не понятно, как вычислено значение энергии активации? Обычно её значение определяется из уравнения Аррениуса, но это уравнение ни разу не упоминано в данной работе.

Однако эти замечания не снижают ценность выполненной диссертационной работы. Выполнен большой объём экспериментальных исследований по разработке новых алюминиевых сплавов, исследованию их теплофизических свойств и их стойкости в агрессивных средах, результаты которых вносят определённый вклад в науку металловедение.

Заключение

В целом можно считать, что работа Сафарова А.Г. на тему «Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям докторской диссертации по техническим наукам.

Учитывая вышесказанное, следует считать, что работа Сафарова А.Г. является завершённым научным исследованием, выполненным на высоком уровне и по актуальности, объёму выполненных исследований, новизне и

практической значимости соответствует п.1, п.2, п.3, п.7, п.9 и п.10 паспорта специальности 05.02.01-Материаловедение (в машиностроении) и требованиям, предусмотренным «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённым постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016г. №505. Она представляет собой специально подготовленную рукопись, содержащую совокупность научных результатов и положений, выдвигаемых автором для защиты, свидетельствующих о личном вкладе автора в науку.

Автор диссертационной работы Сафаров А.Г. заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01-Материаловедение (в машиностроении).

Официальный оппонент:

Научный консультант НИИ

«Строительства и архитектуры»

Комитета архитектуры и строительства

при Правительстве Республики Таджикистан

доктор технических наук, профессор

А. Шарифов

Подпись д.т.н., профессора, Шарифова А. **заверяю:**

Начальник отдела кадров НИИ

«Строительства и архитектуры»

Комитета архитектуры и строительства

при Правительстве Республики Таджикистан



 С. Холова