

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Муллоевой Нукры Мазабшоевны на тему «Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Актуальность избранной темы объясняется широким использованием свинца и его сплавов в гидрометаллургии, гальванотехнике, аккумуляторном производстве и кабельной технике. Несмотря на то, что в настоящее время разработаны ряд новых анодных материалов, свинец и его сплавы остаются основным материалов для вышеперечисленных отраслей.

Диссертантом при разработке новых сплавов в качестве легирующего компонента, выбраны элементы подгруппы кальция, как малоизученные добавки к свинцу и его сплавов. Теоретический анализ литературных данных позволило автору научно обосновать диапазон легирования свинца и его многокомпонентных сплавов, щелочноземельными металлами. Учитывая то, что в настоящее время однозначно установлено параллелизм между увеличением стойкости к коррозии и изменением зернистости сплавов, выбор диссертантом щелочноземельных металлов как модификатора структуры свинца в качестве легирующих добавок, следует считать правильным и теоретически обоснованным.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций сформулированных в диссертации

Научные положения и выводы сформулированные в диссертационной работе Муллоевой Н.М. научно обоснованы следующими методами исследования: термогравиметрия, металлография, ИК-спектроскопия, потенциостатический метод, а также измерением теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения».

Основные научные положения диссертации, которые автором выносятся на защиту являются: температурные зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплавов свинца с щелочноземельными металлами; установленные термогравиметрическим методом кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с кальцием, стронцием и барием, в жидком состоянии; зависимости анодных характеристик сплавов свинца с щелочноземельными металлами, полученные потенциостатическим методом в растворе электролит NaCl различной концентрации.

Достоверность и новизна полученных результатов

Установленные диссертантом научные положения являются новыми и опубликованы в специализированных рецензируемых научных изданиях РАН и Республики Таджикистан. Результаты исследования теплофизических свойств сплавов и температурных зависимостей термодинамических функций сплавов, обобщенные в главе 2 диссертации отличаются новизной и оригинальностью, опубликованы в журналах “Теплофизика высоких температур” и “Известия Самарского отделения РАН”. Достоверность результатов высокая, т.к. обработка их проводилась с помощью компьютерных программ MS Excel и Sigma Plot с коэффициентом корреляции приближающимся к единице.

Исследования посвященные кинетике окисления сплавов, представленные в главе 3 диссертации полностью опубликованы в соответствующем разделе “Журнал физической химии” и апробированы в различных международных и республиканских конференциях.

Результаты исследования анодного поведения сплавов свинца с щелочноземельными металлами обобщены в главе 4, работы являются новыми, т.к. судя по обзору литературы подобные исследования в среде электролита NaCl в литературе не встречаются. Имеются данные о поведении указанных сплавов только в среде электролита серной кислоты. Экспериментальные результаты получены потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, который обеспечивает высокую достоверность полученных характеристик. Как и в предыдущих главах научные результаты приведённые в данной главе диссертации также опубликованы в рецензируемых журналах по данной отрасли науки, такие как “Коррозия: материалы и защита” и “Известия Самарского научного центра РАН” и доложены на различных международных и республиканских конференциях.

Выводы по диссертационной работе Муллоевой Н.М. вполне соответствуют содержанию отдельных глав диссертации и вносят определённый вклад в развитии соответствующих направлений физической химии металлических сплавов.

Оценка содержания диссертации, её завершенность

Диссертационная работа Муллоевой Н.М. на тему “Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами” состоит из введения, четырёх глав, выводов списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 170 страниц компьютерного набора, включая 86 рисунков, 48 таблиц и 120 наименований источников литературы.

В приложении диссертации приведены копии малых патентов Республики Таджикистан полученных автором по теме диссертации.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теплофизическим свойствам свинца, щелочноземельных металлов, особенностям коррозионно-электрохимического поведения и окисления свинца и его сплавов. Приведены сведения о диаграммах состояниях свинца с кальцием, стронцием и барием, рассмотрен характер структурообразования двойных сплавов. На основании выполненного обзора литературы диссертантом сделан вывод о необходимости всестороннего изучения сплавов свинца с щелочноземельными металлами различными физико-химическими методами исследования.

Вторая глава диссертации посвящена обсуждению результатов исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с щелочноземельными металлами в зависимости от температуры. В параграфе 1 главе 2 приведена подробная информация о методике исследования теплоемкости сплавов в режиме “охлаждения”, представлена схема прибора и показана, что данный метод использовался другими авторами, для изучения теплоёмкости чистых металлов и результаты имеют хорошую сходимость с известными данными полученными другими методами измерения. Обработка экспериментальных данных диссертантом осуществлена с помощью пакета компьютерных программ MS Excel и Sigma Plot. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998, точность измерения температуры 0,1 °С.

Полученные в результате обработки данные для систем Pb – Ca, Pb – Sr и Pb – Ba обобщены в виде отдельных параграфов данной главы. Диссертант используя температурные зависимости теплоёмкости двойных сплавов рассчитала значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в широком интервале температур. Глава завершается обобщением результатов исследований и их обсуждением. Установлены закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций сплавов свинца с щелочноземельными металлами в пределах подгруппы. В частности, диссертантом показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов свинца с щелочноземельными металлами увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Автор объясняет это ростом степени гетерогенности при легировании свинца щелочноземельными металлами. Установленные изменения температурной зависимости теплоемкости сплавов свинца с кальцием, стронцием и барием согласуются с таковым для чистых щелочноземельных металлов.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты исследования кинетики окисления сплавов свинца с элементами подгруппы кальция. В начале главы приведено описание термогравиметрической установки, расписаны методы расчета погрешности и достоверности результатов эксперимента. Далее представлены результаты исследования кинетических кривых окисления сплавов свинца с элемента подгруппы кальция и глава завершается обсуждением результатов и их анализом.

Кинетические кривые окисления сплавов, полученные в жидком состоянии, диссертантом обработаны с помощью программы Excel, что дало возможность получить уравнения кривых и с их помощью точно определить гиперболический механизм процесса окисления. Продукты окисления сплавов исследованы ИК – спектроскопическим методом и дана оценка их роли в формировании процесса окисления.

Автором показано, что для всех исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента. Экспериментально установлено уменьшение величины кажущейся энергии активации процесса окисления у сплавов с 0,5 мас.% щелочноземельного металла, при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием.

Заключительная, т.е. *четвёртая глава* диссертации посвящена результатам изучения анодного поведения сплавов свинца с щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl различной концентрации. Как известно свинец является важнейшим материалов электрохимического и аккумуляторного производства. Поэтому знание анодного поведения его сплавов в различных средах определяет область их использования.

Диссертантом исследования выполнены в среде электролита 0,03%; 0,3 и 3% - ного NaCl и построены зависимости электродных потенциалов, скорости коррозии сплавов свинца с щелочноземельными металлами в зависимости от содержания легирующего компонента и концентрации хлорид – ионов. Полученные зависимости позволили сформулировать особенности анодного поведения сплавов, установить оптимальный диапазон легирования свинца щелочноземельными металлами и подобрать составы новых сплавов с повышенными антикоррозионными свойствами.

Именно результаты полученные в данной главе позволили диссертанту защитить тремя малыми патентами Республики Таджикистан составы новых сплавов и способы повышения их коррозионной стойкости.

Таким образом, диссертационная работа Муллоевой Н.М. является цельной и завершенной исследованием, посвященной изучению физико-химических свойств сплавов свинца с элементами подгруппы кальция.

Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Диссертационная работа Муллоевой Н.М. представляет собой новый цикл исследований посвященных малоизученной группе сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Результаты диссертационной работы являются новыми и представляют определённый научный и практический интерес для специалистов в области материаловедения и технологии новых материалов.

Однако несмотря на указанные достоинства диссертационная работа Муллоевой Н.М. как и любая другая работа, не лишена некоторых недостатков.

1. В главе 2 диссертационной работы представлены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Полученные для двойных сплавов свойства в основном автором получены обработкой кривых охлаждения сплавов. На наш взгляд следовало привести сопоставительные данные для сплавов и в режиме “нагрева”.

2. В диссертационной работе в главе 3 представлены результаты исследования кинетики окисления сплавов в жидком состоянии. Работа выиграла бы если подобные исследования проводились и в твердом состоянии и их сопоставление позволили диссертанту получить новые сведения о поведении полученных им материалов. Это связано с тем, что изделия из свинца и его сплавов эксплуатируются в основном в твердом состоянии, порой при высоких температурах.

3. Исследования продуктов окисления сплавов диссертантом в основном выполнены методом ИКС, что считается недостаточным. Следовало применять и другие методы физико-химического исследования структуры и свойств веществ.

4. Целые числа приведённые в таблицах, следовало отделять точкой и округлять до первой цифры.

5. В диссертационной работе встречаются грамматические и стилистические ошибки.

6. В списке литературы встречаются отдельные технические ошибки. Например, литература под номерами 39, 46, 54, 72 и т.д.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации

Автореферат и опубликованные работы вполне отражают основное содержание диссертации. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу.

Публикации автора

Полученные диссертантом результаты прошли апробацию на международных, региональных и республиканских конференциях. Результаты работы отражены в 51 научных публикациях, из которых 4 монографии, 10 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, в трех малых патентах Республики Таджикистан и материалах более 35 конференций различного уровня. Следует отметить, что диссертация Муллоевой Н.М. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – “Физическая химия”, которые отражены в пунктах:

2.2. – Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции свинца.

2.3. – Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca.

2.4. – Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr.

2.5. – Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ba.

3.2. – Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии.

3.3. – Кинетика окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии.

3.4. – Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ba в жидком состоянии.

Это дает основание присудить соискателю учёную степень по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”.

Заключение

Диссертация “Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами”, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, написана Муллоевой Н.М. самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные и практические результаты и положения выдвигаемые для публичной защиты и свидетельствует о личном вкладе автора в физическую химию металлических сплавов. В диссертационной работе содержатся ряд практических рекомендаций по составу новых сплавов и способов повышения их коррозионной стойкости и уменьшении их окисляемости.

Диссертационная работа Муллоевой Н.М. соответствует требованиям пункта 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842.

В диссертационной работе Меллоевой Н.М. цитирование оформлено корректно, ссылки на авторов, соавторов оформлены в соответствии с критериями, установленными пунктом 14 «Положения о присуждении ученых степеней».

Диссертация Муллоевой Нукры Мазабшоевны “Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами”, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи в области теплофизики, термодинамики, кинетики сплавов свинца с щелочноземельными металлами, а также анодного поведения указанных сплавов. Полученные автором научные результаты имеют существенное значение для физической химии сплавов свинца и соответствуют требованиям п.9. Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”.

Официальный оппонент Сафаров Ахрор Мирзоевич,

Заведующей кафедрой “Технологии машиностроения, металлорежущие стенки и инструменты” Таджикского технического университета им. М.С. Осими, доктор технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, доцент.

Республика Таджикистан, 734053, г.Душанбе, ул. ак. Раджабовых 10, Таджикский технический университет им. М.С. Осими. Моб.тел.: (+992) 93-457-72-82; Раб.т.: 227-49-49, адрес электронной почты E – mail: safarov-am@mail.ru

Доктор технических наук, доцент

 А.М. Сафаров

29 апреля 2014г.

Подпись А.М.Сафарова
заверяю:
Начальник отдела кадров и
специальных работ
ТТУ им. М.С. Осими.







Бадурдинов С.