

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хайрулло Амонулло на тему: «Свойства сплавов свинца с элементами II группы периодической таблицы и алюминия», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Актуальность избранной темы диссертации

За последние годы интерес исследователей к свинцовым сплавам возрос в связи с их широким применением в различных отраслях промышленности. Изучение бинарных и многокомпонентных систем и построение диаграмм состав-свойства в сопоставлении с фазовым состоянием сплавов позволило выявить новые анодные материалы и определить оптимальные пределы легирования свинца. Согласно классификации элементов по характеру их воздействия на анодное поведение свинца, которое определяется их металлохимическими и электрокаталическими действиями, элементы второй группы относятся к элементам модифицирующего и структурного-легирующего действия. Исследование физико-химических, теплофизических и электрохимических характеристик свинца и его сплавов с элементами II группы периодической таблицы является интересной как с научной, так и с практической точки зрения.

В связи с вышеизложенным, перед диссертантом поставлена цель установление физико-химических, термодинамических, кинетических и анодных свойств сплавов свинца с элементами второй группы периодической таблицы и разработка новых коррозионностойких сплавов на их основе для нужд различных отраслей техники.

Общие принципы построения и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 287 страницах компьютерного набора, включает 146 рисунка, 101 таблиц. Список использованной литературы включает, 181 наименования.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, приведены задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы, а также выделены основные положения, выносимые на защиту и в целом раскрыта структура диссертации.

В первой главе (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ И АЛЮМИНИЯ) рассмотрены области применения свинца и его сплавов. Описаны теплофизические свойства свинца,

бериллия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия и алюминия; особенности окисления свинца и его сплавов; влияние элементов II группы на анодное поведение свинца.

Приведены сведения о диаграммах состояния свинца с элементами II группы периодической таблицы и алюминия, характере структурообразования двойных сплавов. Также приведены сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства.

Во второй главе (ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ И АЛЮМИНИЯ) приведены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинца и его сплавов с элементами II группы периодической таблицы и алюминия.

В третьей главе (ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ И АЛЮМИНИЯ) посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплавов свинца с элементами II группы периодической таблицы и алюминия, в твердом и жидком состояниях.

В четвертой главе (АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ И АЛЮМИНИЯ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl) приведены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплавов свинца с элементами II группы периодической таблицы и алюминия, в нейтральной среде электролита NaCl.

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

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

Диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержатся результаты экспериментального исследования физико-химических, термодинамических, кинетических и анодных свойств сплавов свинца с элементами второй группы периодической таблицы.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования (термогравиметрия, рентгенофазовый, ИК-спектрометрический, потенциостатический анализ).

Выводы и положения, сформулированные соискателем, обоснованы теоретическими выкладками и полученными практическими результатами проведенного комплекса систематических экспериментальных исследований.

Научная новизна выполненных исследований состоит в следующем:

Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций сплавов свинца с элементами второй группы периодической таблицы. Показано, что с ростом температуры и количества легирующей добавки в свинце теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. В пределах группы при переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием энтальпия увеличивается, к сплавам с алюминием – уменьшается. Энтропия сплавов от бериллия к магнию, далее к алюминию – уменьшается, значение энергии Гиббса в этом ряду растёт и от температуры уменьшается. У подгруппы кальция наблюдается уменьшение величин теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии, а энергия Гиббса растёт. Сплавы свинца с цинком и кадмием характеризуются примерно одинаковым значением теплоёмкости, энтальпии и энтропии.

Показано, что с ростом температуры и содержания элементов второй группы периодической таблицы в свинце скорость окисления увеличивается, а от содержания цинка, кадмия и алюминия – уменьшается. Константы скорости окисления сплавов имеют порядок 10^{-3} кг/м²·с. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов свинца при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием и алюминием увеличивается, а при переходе от сплавов с кальцием к барию уменьшается. В сплавах с содержанием более 0,5 мас. % ЦЗМ от кальция к стронцию уменьшается и к барию растёт.

Потенциодинамическим методом установлено, что добавки элементов второй группы периодической таблицы до 0,5 мас.% в два-три раза повышают анодную устойчивость свинца. Величина потенциалов питтингообразования и репассивации свинца и его сплавов с указанными металлами, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещается в отрицательную область. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием, кадмием и алюминием потенциал свободной коррозии растёт, а у сплавов с цинком несколько уменьшается. Потенциал питтингообразования от сплавов с бериллием к сплавам с магнием, кадмием и цинком уменьшается, к сплавам с алюминием – растёт. При переходе от сплавов системы свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий скорость коррозии сплавов в среде NaCl растёт, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы кальция.

Рекомендации по практическому использованию результатов. Исследования, выполненные диссертантом, имеют научную и практическую значимость и могут быть внедрены на предприятия ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ» на предмет производства из них защитной оболочки силовых и телефонных

кабелей. При этом не требуется новое оборудование, т.к. технические характеристики сплавов свинца с алюминием позволяют провести технологический процесс прессования на существующих оборудованьях (Первичный патент РТ № ТЈ690).

Полнота изложения материалов. Результаты работы отражены в 45 научных публикациях, из которых 3 монографии, 13 статья в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации: «Цветные металлы»; «Вестник Магнитогорского государственного технического университета им.Г.И.Носова»; «Вестник технологического университета (г.Казань)»; «Вестник Пермского университета. Серия Химия»; «Журнал физической химии»; «Известия Самарского научного центра РАН»; «Доклады АН Республики Таджикистан»; «Вестник Таджикского технического университета им. М.С.Осими» и в 27 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 2 малых патентов Республики Таджикистан.

Рецензируемая диссертационная работа соответствует **паспорту специальности 2.6.17** – Материаловедение по следующим пунктам:

п.1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий (*Оптимизированы составы многокомпонентных сплавов на основе свинца, установлены их структуры, теплофизические, физико-химические свойства и определены возможные области их практического применения*);

п.2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах (*Установлены закономерности изменения температурной зависимости теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплавов систем Pb-Be (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al). Определены их роль в механизме окисления*);

п.3. Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций (*Получены полиномы температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с указанными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего элемента в свинце теплоемкость и коэффициент теплоотдачи увеличиваются. При переходе от сплавов с бериллием к сплавам с кальцием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам со стронцием, барием цинком, кадмием и алюминием незначительно уменьшается*);

п.5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды (Установлено, что легирование свинца бериллием, магнием, кальцием, стронцием, барием, цинком, кадмием и алюминием до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в 2-3 раза в среде электролита NaCl. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием, кадмием и алюминием потенциал свободной коррозии растёт, а у сплавов с цинком несколько уменьшается. Потенциал питтингообразования от сплавов с бериллием к сплавам с магнием, кадмием и цинком уменьшается, к сплавам с алюминием растёт. Скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием при переходе от сплавов системы Pb-Be к сплавам Pb-Mg, Zn и Cd – растёт и к сплавам системы Pb-Al – уменьшается. При переходе от сплавов системы свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий скорость коррозии сплавов в среде NaCl растёт, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы кальция);

п.9. Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов в различных условиях эксплуатации (Разработан способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № 602 TJ от 05.11.2012 г., также разработан сплав на основе свинца и получен малый патент Республики Таджикистан № 690 TJ от 20.11.2014 г.).

Замечания по диссертационной работе

1. Утверждение автора о том, что «...при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с кальцием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам со стронцием, барием, цинком, кадмием и алюминием незначительно уменьшается», требует более детального описания механизма такого влияния.

2. Автором выявлены ряд закономерностей процесса окисления сплавов свинца с бериллием, магнием, цинком, кадмием и алюминием (например: с ростом температуры и содержанием элементов второй группы периодической таблицы в свинце скорость окисления увеличивается, а от содержания цинка, кадмия и алюминия – уменьшается), однако не объясняется чем они вызваны.

3. Исследования продуктов окисления сплавов диссертантом в основном выполнены методом ИКС и РФА. Однако в содержание диссертации отсутствуют их спектры, что затрудняет анализ полученных данных.

4. При обсуждении результатов исследований электрохимических характеристик изученных сплавов, диссертантом часто используется в форме обобщающих научных заключений - терминами «уменьшается»,

«увеличивается», но также не объясняется связь между определенными структурными состояниями сплавов.

5. В работе не указана экономическая эффективность от реализации сплавов полученных автором.

Данные замечания больше носят рекомендательный характер. Они не влияют на общее положительное впечатление от работы, так как не затрагивают смысл основных выводов.

Заключение

Диссертационная работа Хайрулло Амонулло на тему: «Свойства сплавов свинца с элементами II группы периодической таблицы и алюминия», является законченной научно-исследовательской работой.

Публикации автора вполне отражают содержание диссертационной работы, которые опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Текст автореферата согласуется с диссертацией.

Диссертация по объему и качеству представленного материала, научной новизне и практической ценности соответствует требованиям, указанным в «Положении о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями, внесёнными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Хайрулло Амонулло – заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор, директор
Филиала Агентства по химической, биологической,
радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана
в Согдийской области  Назаров Холмурод Марипович

Адрес: 735730, Таджикистан, Согдийская область, г. Бустон, ул. Опланчука 1а

Телефон: (+992) 918-67-64-44 (моб.)

E-mail: holmurod18@mail.ru

Подпись д.т.н., профессора Назарова Х.М. **заверяю:**

Начальник ОК Агентства по химической, биологической,
радиационной и ядерной безопасности
НАН Таджикистана 

17.10.2022