

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Эшова Бахтиёра Бадаловича «Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы Д.И. Менделеева», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация Эшова Б.Д. представлена в виде специально подготовленной рукописи на 275 стр., содержит 53 таблицы, 63 рисунка. Она состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, библиографии (176 наименований) и приложений. Основные научные результаты диссертации опубликованы в научных изданиях. Автореферат раскрывает основное содержание диссертации.

Диссертация Эшова Б.Д. отвечает формуле специальности 02.00.04 – физическая химия, 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. Создание новых материалов с заданными свойствами становится возможным при наличии термодинамических сведений, как каждого отдельного компонента, так и системы в целом. Металлические сплавы на основе алюминия являются одними из самых активно используемых химических систем. В этом плане

очень важным является изучение физико-химических свойств, технологических и эксплуатационных характеристик сплавов, изменяющихся при легировании или модифицировании алюминиевых сплавов металлами, в частности редкоземельными (РЗМ) и щелочноземельными металлами (ЩЗМ), которые мало растворяются или практически не растворимы в твердом алюминии, но образуют с алюминием различные сплавы и интерметаллические соединения. Однако противоречивость и отрывочность имеющихся сведений не позволяют провести систематический анализ различных свойств тройных систем Al-РЗМ или Al-ЩЗМ) с элементами тринадцатой группы периодической системы Д.И. Менделеева и выявить закономерности изменения их физико-химических свойств. Не менее важным является изучение термодинамических и кинетических характеристик сплавов для выявления характера взаимодействия между металлами, выяснение механизмов влияния редкоземельных и щелочноземельных металлов на свойства сплавов.

Научная новизна работы. Экспериментальными исследованиями определен фазовый состав сплавов систем Al-РЗМ (РЗМ - La, Ce, Pr и Nd), в области изучаемых концентраций, представляющий собой твердый раствор α -Al+эвт. (α -Al+Al₁₁Ln₃).

Изучено окисление бинарных и тройных сплавов систем Al-ЩЗМ (РЗМ, Be, Mg, Zn, Cd, Ga, In) в жидком и твердом состояниях. Показано влияние на окисление сплавов на основе алюминия щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Определены энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллических соединений алюминия с РЗМ (La, Ce, Pr и Nd) при стандартных условиях. Показано влияние на величину энтальпии растворения увеличение концентрации редкоземельного металла. Интерметаллическим соединениям состава Al₂РЗМ соответствует наибольшая термическая и термодинамическая устойчивость. Подтверждено, что изменение термодинамических характеристик

происходит в соответствии с диаграммами состояния, а также с изменением атомного радиуса, потенциала ионизации в ряду РЗМ. Имеется удовлетворительное совпадение литературных и экспериментально полученных данных.

Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом, характеризующаяся снижением удельной теплоемкости при легировании и повышением с ростом температуры.

Определены электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) в среде 3% раствора хлорида натрия. Показано, что потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов значительно смещается в отрицательную область при введении в них галлия и индия. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 мА/см²), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 мА/см²). Легированные малыми добавками галлия и индия (до 0,5мас%) алюминиево-цинковые сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов при анодной защите стальных сооружений.

Работа имеет практическое значение, которое заключается в том, что работа выполнялась в соответствии с государственными программами - «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 г.г.» (Пост. Правительство Республики Таджикистан № 362 от 01.08.2006 г.); «Программой внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2012 г.г.», (Пост. Правительства Республики Таджикистан № 574 от 05.09.2009 г.); «Перечнем приоритетных направлений научных исследований в Республике Таджикистан на 2010-2012 г.г.», (Пост. Правительства Республики Таджикистан № 167 от 30.03. 2010 г.); «Программой инновационного

развития Республики Таджикистан на 2011-2020 г.г.», (Пост. Правительства Республики Таджикистан № 227 от 30. 04. 2011 г.

В результате работы:

- определена взаимосвязь между термодинамическими данными, диаграммами состояния и физико-химическими свойствами сплавов, что способствует пониманию процесса сплавообразования в изученных системах;
- разработан оптимальный состав алюминиевых сплавов с повышенной жаростойкостью, термической и термодинамической устойчивостью;
- разработаны рекомендации о включении в банк термодинамических величин химических веществ новых данных и по использованию полученных результатов для термодинамических расчётов протекания металлургических процессов;
- разработаны и внедрены новые составы малолегируемых алюминиевых сплавов в производство;

Разработанные оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов защищены пятью патентами Республики Таджикистан. Получен акт о внедрении полученных композиций в производство, подписанный директором ГКУП «Троллейбус» Саидовым Ф.Х.

Обоснованность и достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых в работе физико-химических методов исследований; использованием аттестованного оборудования, обеспечивающего достаточный уровень надежности результатов; комплексным применением взаимодополняющих измерительных методов; использованием эталонных образцов, согласованностью расчетных и экспериментальных данных, 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.

Публикации основных результатов, положений и выводов, приведённых в диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 74 работы, из которых 1 монография, 27 статей в ведущих рецензируемых изданиях из списка ВАК РФ и 41 материалов докладов и выступлений на конференциях и семинарах республиканского и международного уровней, 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. Автор использует для обозначения положения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева короткую форму периодической таблицы (стр. 22). Но в 1989 году ИЮПАК рекомендовал для использования полудлинную форму Периодической таблицы, в которой нет главных и побочных подгрупп, все элементы располагаются в 18 группах. Соответственно, алюминий, галлий и индий расположены в 13 группе.

2. В своей работе автор использует размерности соединений не придерживаясь рекомендованных единиц по системе СИ: ккал/моль (стр. 18), кДж/г-экв (стр. 17), ккал/г-экв (стр. 217), гидроксил неодима (стр. 125) и т.д.;

использование температур и °С и в К (стр. 30,31, 64), вес, а не массу (стр. 26, 174).

3. Непонятно, как автор считал молярную массу сплава. Сплавы не имеют обычной химической формулы, характерной для соединений химических элементов. Поэтому для сплавов используют в расчетах понятие «моль-атом». Эта величина учитывает атомную долю, которую вносит каждый металл в формулу металлического соединения или сплава.

4. Работа достаточно хорошо оформлена и иллюстрирована большим количеством рисунков. Тем не менее, встречаются стилистические погрешности и опечатки (стр. 39, 41, 47, 53, 54,110, 116, 125, 152 и др.). Так, на стр. 19 формула оксида натрия написана, как Na_2O_3 , а не Na_2O . Видимо автор имел в виду фазу одного из алюминатов натрия. На стр. 28 в таблице не указана размерность плотностей различных модификаций оксида алюминия. В табл. 2.11 и 2.14 состав сплава алюминия в первой строке указано содержание алюминия 100 и 1200 масс. %, что не соответствует действительности. Аналогичные погрешности встречаются и в других разделах (стр.116. 117, 122 и др.).

5. В заключении по литературному обзору автор при описании методов определения термодинамических свойств сплавов указывает на большое применение для этого модели Миедемы. Но этот метод использовали для расчета энтальпий образования интерметаллических соединений. При этом отмечается и у Баянова А.П. и у Яценко С.П., что этот метод можно использовать только для приближенной оценки величин энтальпий образования, так как в нем не учитывается достаточно высокий ковалентный вклад в химическую связь в металлидах.

В этом же параграфе автор, в принципе, правильно говорит о том, что двойных сплавов практически не бывает, вследствие присутствия в них примесей. Но разработанные методы очистки металлов позволяют получать их высокой степени чистоты. Поэтому можно употреблять понятия «двойные» или «бинарные» сплавы.

6. При описании величин термодинамических величин металлических соединений автор указывает на то, что они различаются у различных авторов. Это не совсем так. В табл. 1.3 и 1.4. приведены энтальпии образования интерметаллических соединений в кДж/моль и кДж/(моль·ат). Эти величины внешне весьма различны, так как отнесены к разному числу формульных единиц. Но если их привести путем не сложных расчетов к одинаковым единицам, то эти значения будут достаточно близки. Так для металлида LaAl_4 энтальпия образования в кДж/моль имеет значение -175,04. При приведении к 1 моль·атом величина энтальпии образования будет иметь величину $-175,04/5 = \sim -35,0$ кДж/(моль·ат), что практически совпадает со значением энтальпии образования, приведенной в столбце 2 указанных таблиц. Так как стехиометрические соединения металлов получать достаточно сложно (чаще всего они имеют нестехиометрический состав), то для них используют единицу количества моль·атом, которая учитывает вклад каждого металла в состав соединения.

7. На стр. 122 при сравнении кинетики окисления автор говорит о том, что устойчивость к окислению объясняется прочностью химической связи между разноименными компонентами молекулами. Но молекул в сплавах нет, поэтому лучше использовать понятия «устойчивая группировка», «структура ближнего порядка», «кластер».

8. На стр. 123 автор указывает, что окисление алюминидов церия, празеодима, неодима определяется свойствами неблагородных компонентов. Но традиционно к благородным элементам относят платиновые металлы, золото и инертные газы. В составе алюминидов нет неблагородных металлов поэтому более корректно говорить о различиях в электроотрицательностей компонентов. Менее электроотрицательными компонентами в указанных металлидах являются РЗМ (Э.О. 1,1-1,2). Электроотрицательность алюминия 1,61. Различие в электроотрицательностях и атомных радиусах более всего влияет на устойчивость интерметаллических соединений, а следовательно на их устойчивость к действию внешних факторов.

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, так короткую форму Периодической таблицы продолжают широко использовать и в учебном процессе и в научных работах. Термины тоже разные авторы традиционно используют разные, в том числе и внесистемные.

Автором проделана большая и очень трудоемкая работа, получен большой фактический материал по термодинамическим и кинетическим характеристикам изучаемых систем сплавов, их устойчивости на воздухе и в растворах кислоты и основания, изучены анодные характеристики. 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 по разработке металлических сплавов, повышению их устойчивости к воздействию внешних факторов, что можно использовать при разработке технологии получения металлических материалов.

Диссертационная работа Эшова Бахтиёра Бадаловича «Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы Д.И. Менделеева» 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, Эшов Бахтиёр Бадалович,

заслуживает присвоения ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
кафедры физической и неорганической химии
ФГБОУ ВПО «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
ДОКУМЕНТОВЕД
31.05.2016

