

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертацию Амоновой Азизы Валиевны на тему «Физико-химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”**

***Актуальность избранной темы.*** Изделия, конструкция и сооружения из металла составляют наиболее значительную и ценную часть основных производственных фондов любой промышленно развитой страны, и их защита от коррозии позволяет снизить экономические потери от коррозии и обеспечивает дальнейший технический прогресс. Знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают возможность прогнозировать свойства сплавов и определить области их использования.

В настоящее время, на рынке стальных конструкций все чаще стали появляться гальфановые покрытия, представляющие сплавы цинка с 5 мас.% алюминия (Гальфан-І) и цинка с 55 мас.% алюминия (Гальфан-ІІ). Однако вопросы улучшения долговечности стальных конструкций и продления срока их службы остаётся актуальной задачей. Именно поэтому диссертационная работа Амоновой А.В., посвящённая разработке состава новых цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием, представляет собой актуальное исследование, имеющее научный и практический интерес.

### ***Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций сформулированных в диссертации***

Научные положения и выводы сформулированные в диссертационной работе Амоновой А.В. научно обоснованы микрорентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами, термогравиметрией, потенциостатическим методом, 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 Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием; установленные термогравиметрическим методом кинетические параметры процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными металлами, в твёрдом состоянии; зависимости анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al со скандием, иттрием и эрбием, полученные потенциостатическим методом в различных агрессивных средах в зависимости от pH среды.

### *Достоверность и новизна полученных результатов*

Установленные диссидентом научные положения являются новыми и опубликованы в специализированных рецензируемых научных изданиях Российской АН и Республики Таджикистан. Результаты исследования теплофизических свойств сплавов и температурных зависимостей термодинамических функций сплавов, обобщенные в главе 2 диссертации отличаются новизной и оригинальностью. Доверительный уровень полученных результатов высокая, т.к. использована современные компьютерные программы (MSExcel и SigmaPlot).

Основные результаты о кинетике окисления сплавов, приведенные в главе 3 диссертации, опубликованы в “Журнал физической химии” и апробированы на конференциях различного уровня.

Результаты исследования электрохимического поведения сплавов (Гальван-І) и (Гальван-ІІ) с добавками редкоземельных металлов, которые обобщены и представлены, в последней главе работы являются новыми, т.к. согласно обзору литературы сведения о них не обнаружено. Использования потенциостата ПИ-50-1.1, для изучения электрохимических свойств обеспечивает высокий уровень достоверности полученных результатов.

Выводы, сформулированные Амоновой А.В. вполне, соответствуют основным положениям диссертации и вносят определённый вклад в развитии физической химии металлических систем.

## *Оценка содержания диссертации, её завершенность*

Диссертационная работа Амоновой А.В. на тему “Физико-химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием” состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 160 страниц компьютерного набора, включая 84 рисунка, 51 таблицу и 87 наименований источников литературы. В приложении диссертации приведены копии малых патентов Республики Таджикистан полученных автором по теме диссертации.

*Первая глава* диссертации посвящена обзору литературы по физико-химическим свойствам цинка, алюминия, редкоземельных металлов и сплавов системы цинк-алюминий. Также диссертант уделил внимание особенностям окисления и коррозионно-электрохимического поведения анодных защитных цинк-алюминиевых покрытий.

Для проведения исследований физико-химических свойств сплавов, соискателем в качестве компонентов сплава использован цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры со скандием (2мас.%), иттрием (7мас.%) и эрбием (10мас.%). Элементный состав исследованных сплавов контролировался анализом на приборе SEM Южно-Корейского производства в Открытом университете Исламской Республики Иран.

*Вторая глава* посвящена результатам исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием. В режиме «охлаждения» изучена температурная зависимость скорости охлаждения сплавов во времени, коэффициент теплоотдачи и удельная теплоемкость сплавов. Используя интегралы от молярной теплоемкости, легированных скандием, иттрием и эрбием сплавов Zn5Al и Zn55Al, рассчитаны их термодинамические функции: энталпия, энтропия и энергия Гиббса.

Глава завершается обобщением результатов исследований и их обсуждением. Установлены закономерности изменения теплоемкости и

термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными металлами в пределах подгруппы. В частности, диссертантом показано, что с ростом температуры теплоемкость, энталпия и энтропия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Автор объясняет это ростом степени гетерогенности при легировании цинк-алюминиевых сплавов редкоземельными металлами. Установленные изменения температурной зависимости теплоемкости Zn5Al и Zn55Al сплавов со скандием, иттрием и эрбием полностью согласуются с изменением теплоемкости чистых редкоземельных металлов в пределах подгруппы.

*Третья глава* диссертации посвящена исследованию кинетики окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием. Установлено, что окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок:  $10^{-4}$   $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Определено, что минимальные значения скорости окисления и величины энергии активации характерны для сплавов Zn5Al и Zn55Al со скандием, а максимальные – относятся к цинк-алюминиевым сплавам, содержащим эрбий. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с иттрием занимают промежуточное положение. Выявлено, что легирующие компоненты в пределах 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных цинк-алюминиевых сплавов. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ErO}$  и сложных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Автором показано, что для всех исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве редкоземельного компонента.

В заключительной, т.е. *четвёртой главе* диссертации соискателем приведены результаты потенциостатического исследования сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, в различных средах.

Установлено, что скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-3 раза при легировании их до 0.05 мас.% скандием, иттрием и эрбием.

Диссертантом исследования выполнены в среде электролита 0,03%; 0,3 и 3% - ного NaCl и построены зависимости электродных потенциалов, скорости коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием в зависимости от содержания легирующего компонента и концентрации хлорид – ионов. Полученные зависимости позволили сформулировать особенности анодного поведения сплавов, установить оптимальный диапазон легирования цинк-алюминиевых сплавов редкоземельными металлами и подобрать составы новых сплавов с повышенными антикоррозионными свойствами.

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

Таким образом, диссертационная работа Амоновой А.В. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Исследования проведены с применением современных методов физико-химического анализа и приборов. Выдвинутые в ней положения научно обоснованы и доказаны. Выводы сформулированы логично и излагают результаты проведенных исследований.

### ***Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации***

Диссертационная работа Амоновой А.В. представляет собой новый цикл исследований посвященных изучению сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными 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 Амоновой А.В., как и любая другая работа, не лишена некоторых недостатков.

1. В работе скрупульно представлены данные о точности определении температуры образцов, погрешностях метода и полученных теплофизических свойств.

2 . В обзорной части работы даётся сведение о тройных диаграммах Al-Zn-Sc(Y). Однако при комментировании результатов теплофизических свойств, термодинамических функций сплавов, которые на прямую определяются их фазовым составом, диаграммы фазового состава игнорируются.

3. Представленные в таблицах 2.5, 2.8, 2.12, 2.16 результаты расчёта теплоёмкости и термодинамических функций тройных сплавов приводятся до второго знака после запятой, тогда как погрешность измерения составляет не менее 6% от измеряемой величины.

4. В работе автором рассчитаны лишь изменения термодинамических функций сплавов в интервале температуры, а обсуждаются их абсолютные величины.

5. Кинетические исследования, посвящённые окислению тройных сплавов систем цинк-алюминий-скандий (иттрий, эрбий) выполнены автором в твёрдом состоянии. Для полноты исследований следовало провести окисление сплавов и в жидком состоянии с сопоставлением результатов.

6. Как и любая другая работа, диссертационная работа Амоновой А.В. не лишена грамматических и стилистических ошибок.

#### *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 диссидентом результаты прошли апробацию на международных, региональных и республиканских конференциях. Результаты работы отражены в 21 научных публикациях, из которых 6 статьи

в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, в трех малых патентах Республики Таджикистан и материалах более 15 конференций различного уровня. Следует отметить, что диссертация Амоновой А.В. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – “Физическая химия”, которые отражены в пунктах:

(2) - Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ расчет термодинамических функций простых и сложных систем.

(7) - Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов.

Это является основанием для присуждения соискателю учёную степень по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”.

### **Заключение**

Диссертация “Физико-химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием”, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, написана Амоновой А.В. 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.

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

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

Диссертация Амоновой Азизы Валиевны “Физико-химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием”, 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 Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными металлами, а также анодного поведения указанных сплавов. Полученные автором научные результаты имеют существенное значение для физической химии сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбиеми 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:**

Профессор кафедры «Металлургия» филиала Национального исследовательского технологического университета (НИТУ)

«Московский институт стали и сплавов» «МИСиС» в г. Душанбе,

д. т.н.  Хакдодов Махмадшариф Махмудович

Республика Таджикистан, 734053, г.Душанбе ,ул.Назаршоева-7.

Филиал Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «Московский институт стали и сплавов» «МИСиС» в г. Душанбе

Моб.Тел.: +992 92-771-75-53

Адрес электронной почты: mkhakdodov@mail.ru

Подпись д.т.н., профессора

Хакдодова М. М. заверяю:

Начальник ОК

филиала НИТУ «МИСиС»

в городе Душанбе

Бердиева М.А.

13.06.2016г.