

ОТЗЫВ

***официального оппонента д.х.н., проф. Решетникова Сергея Максимовича
на диссертацию Пантелеевой Виктории Вячеславовны «Анодные
процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.***

Многие бинарные соединения типа «металл-неметалл» обладают рядом функциональных свойств, которые не присущи, например, сплавам металлов. Электрохимические и другие свойства металлоподобных соединений типа «металл-неметалл» исследованы недостаточно глубоко и подробно. Среди таких систем можно отметить, в частности, силициды переходных металлов. Известно, например, что легирование сталей кремнием приводит к повышению их коррозионной стойкости, жаропрочности, твердости, износостойкости и т.д. Однако все эти сведения получены не в результате изучения индивидуальных силицидов, а сложных систем, где наряду с кремнием присутствуют и другие компоненты.

В связи с этим с точки зрения фундаментального физико-химического материаловедения, проблем теоретической электрохимии, значительный интерес представляет исследование электрохимических свойств индивидуальных силицидов переходных металлов.

Учитывая изложенное, актуальность рассматриваемой диссертации, направленной на изучение электрохимических свойств, в частности, анодного поведения моносилицидов металлов триады железа, не вызывает никаких сомнений.

Целью представленной диссертационной работы явилось установление кинетики и механизма анодных процессов, протекающих на моносилицидах железа, кобальта и никеля в кислых сульфатных средах, в том числе, и содержащих фториды.

Достижение поставленной цели было сопряжено с решением ряда задач. Отметим среди них основные:

- установить кинетику и механизм анодных процессов при потенциалах активного растворения, пассивации и перепассивации моносилицидов подгруппы железа;
- определить особую роль фторидов с учетом взаимодействия фтор-кремний;
- изучить морфологию поверхности упомянутых силицидов после анодной поляризации.

Отметим, что в результате исследования эти и другие более частные задачи анодного поведения силицидов были решены.

Представленная диссертация изложена на 174 стр. текста, содержит 32 таблицы и 88 рисунков. Структура работы: введение, где обоснована актуальность исследования; четыре главы, раздел «Выводы» и список цитированной литературы – 224 ссылки.

Проанализируем основное содержание работы.

Первая глава является литературным обзором по теме диссертации. Здесь в концентрированном виде рассмотрены проблемы анодного поведения железа, никеля и кобальта, т.е. металлов, которые являются одним из компонентов изучаемых силицидов. Обобщены вопросы анодного поведения силицидов, сделан вывод о недостаточности имеющихся сведений. Особое внимание уделено возможностям метода спектроскопии электрохимического импеданса при исследовании кинетики и механизма анодных процессов, в том числе и на металлоподобных фазах.

В главе второй представлены объекты и методы исследования. Отметим, что синтезированные моносилициды были получены из весьма чистых исходных компонентов, хорошо аттестованы. В качестве основного электрохимического прибора использовали потенциостат-гальваностат с встроенным частотным анализатором. Диапазон частот при измерении импеданса от 20 кГц до 0,002 Гц. Использовали растворы на деионизированной воде с реактивами «хч», фторид натрия – «чда». Обработка результатов проводилась с помощью специальных программ. Анодные поляризационные кривые, в том числе и циклические, записывались и обрабатывались с помощью компьютера и были весьма воспроизводимы. Для характеристики поверхности образцов применяли сканирующий электронный микроскоп с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Необходимо отметить, что арсенал приборов и методов исследования с учетом высокой общей культуры электрохимического эксперимента, гарантировали надежность и достоверность получаемых экспериментальных данных.

Анодные процессы на моносилицидах железа, никеля и кобальта в кислых сульфатных растворах рассмотрены в главе 3. Силицид железа демонстрирует практически полную пассивацию и чрезвычайно низкие анодные токи во всем исследованном интервале потенциалов. Несколько хуже, с точки зрения коррозионной стойкости, показатели силицида кобальта. И только силицид никеля имеет анодную кривую с четко выраженными участками активного, активно-пассивного и пассивного состояния. Столь различное поведение силицидов нашло логичное объяснение при анализе частотных зависимостей импеданса. Что касается силицида никеля, демонстрирующего довольно высокие анодные токи, то можно согласиться с одним из механизмов (в диссертации это механизм Б) как более предпочтительном.

Отличие в поведении силицидов железа и кобальта (от силицида никеля) нашло отражение в структуре и параметрах эквивалентной электрической схемы. Поведение силицидов в области пассивации

определяется поверхностным оксидным слоем, где доминирующую роль по составу играет оксид кремния.

Необратимость процессов при анодной поляризации доказывается методом циклических поляризационных кривых. Накопление фазового слоя оксида кремния как при первом, так и при последующих циклах не сопровождается появлением катодных пиков, т.е. не приводит к восстановлению этого оксида, удалению его с поверхности. То, что за пассивационный процесс ответственность лежит на оксиде кремния, хорошо демонстрируют кривые с добавками фторида натрия, где соединения кремния могут растворяться. В результате наблюдается уменьшение пассивации.

Такое явление побудило автора более детально изучить влияние фторида натрия на анодное поведение силицидов в серной кислоте. Этому посвящена глава четыре. Концентрационные зависимости токов в пассивной области подтвердили разрушающую роль фторида. Несколько особняком здесь стоит силицид никеля. Этому дано вполне рациональное объяснение.

Вообще хотелось бы отметить, что в главе 4 имеется значительное количество тонких наблюдений, во многом раскрывающих свойства моносилицидов железа, никеля и кобальта. Этот материал сам по себе является ценным как накопление базы данных по свойствам металлоподобных бинарных соединений.

В результате выполненной работы впервые изучено анодное поведение моносилицидов подгруппы железа методом анализа электрохимического импеданса. При этом охвачена вся область потенциалов – от активного растворения до перепассивации. Выявлены процессы, протекающие на металлической и неметаллической компоненте бинарных соединений, установлен их механизм. Проведена оценка толщины, констант роста оксидных пленок, сделаны обоснованные и вполне вероятные предположения об их составе.

Полученные результаты вносят заметный вклад в фундаментальные основы развития электрохимии сплавов, показывают информационную роль метода спектроскопии электрохимического импеданса в исследовании электрохимических свойств сплавов, металлоподобных соединений. Все это дает основу для прогностических выводов о коррозионной стойкости силицидов, их применения в качестве анодов.

Заканчивая анализ диссертационной работы В.В. Пантелеевой, считаю необходимым еще раз подчеркнуть актуальность исследования, научное обоснование полученных результатов, теоретических выводов, достоверность и новизну сформулированных положений.

На основании изложенного считаю, что рассмотренная диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены фундаментальные задачи электрохимии силицидов ряда переходных металлов.

Диссертация характеризуется внутренним единством, а сформулированные в виде выводов научные результаты свидетельствуют о

личном вкладе автора в развитие теоретических представлений об анодных процессах, протекающих на моносилицидах железа, никеля, кобальта.

Теоретические аспекты работы, особенно в части детального рассмотрения возможных равновесий в системе «сплав-электролит», могут быть использованы, в частности, при разработке учебных курсов в области электрохимии и коррозии металлов.

Таким образом, рассмотренная диссертация полностью соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного 24.09.2013 г.

Считаю необходимым высказать по рассматриваемой работе некоторые замечания.

1. В работе не указан режим снятия потенциостатических поляризационных кривых (каковы ступени изменения потенциала, какова выдержка при данном потенциале).

2. Процессы образования оксидов при анодной поляризации являются фарадеевскими. Методом кулонометрии можно было бы оценить количество образовавшихся продуктов и сопоставить с расчетными данными.

3. Учитывая что пленка оксида кремния, например, в серной кислоте легко отделяется от электрода, с учетом замечания 2, можно было бы подсчитать материальный баланс протекающих процессов.

4. Достоверно установлено различие в анодном поведении каждого из силицидов изученных металлов, обнаружены некоторые тонкости в механизме процессов, их результатах. Учитывая, что в области пассивации все процессы протекают с диффузионным контролем, т.е. электронное равновесие успевает установиться, можно было бы оценить потенциалы особых точек на анодных кривых (E_{np} , $E_{пп}$). Это, в свою очередь, дало бы возможность через уравнение Нернста оценить активность компонентов бинарной системы.

5. Настоящее замечание носит скорее характер пожеланий на будущее. Результаты изучения поверхностных слоев, в том числе и образование фазы оксида кремния, не вызывают никаких сомнений. Однако за пределами исследования остался тонкий переходный слой, где между поверхностью сплава и электролитом неизбежно возникают адсорбционные процессы, возможно с образованием двумерной фазы. Состав, валентное состояние компонентов этого слоя можно было бы оценить, например, с помощью метода РФЭС. Это тем более интересно, что при газовой коррозии сталей, легированных кремнием, образуются, в частности, силикаты железа. Не исключено, что этот процесс может быть термодинамически разрешен и в растворах электролитов.

Отмеченные замечания ни в коей мере не влияют на положительную оценку диссертации, изложенную выше. Диссертация написана хорошим научным языком, оформлена в соответствии с существующими требованиями.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание. Опубликованные научные статьи и тезисы также полностью отражают содержание диссертации.

Все изложенное выше дает основание считать, что рассмотренная диссертация В.В. Пантелеевой вполне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 –электрохимия.

Официальный оппонент,
д.х.н, профессор кафедры
фундаментальной и
прикладной химии ФГБОУ ВПО
«Удмуртский
государственный университет»

Решетников Сергей Максимович

426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, 1.
ФГ БОУ ВПО «Уд.ГУ»
кафедра фундаментальной
и прикладной химии.
тел. 8(3412) 916-423
сот. 8-912-856-62-77
e.mail: smr41@mail.ru

Подпись профессора С.М. Решетникова заверяю
Ученый секретарь ФГ БОУ ВПО «Уд.ГУ»



Н.Ф. Военкова

27 января 2015 г.