

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Пантелеевой Виктории Вячеславовны «Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Силициды металлов триады железа находят применение в ряде отраслей промышленности благодаря их высокой коррозионной и эрозионной стойкости, твердости, тугоплавкости и другим уникальным свойствам. При этом область применения этих материалов, например, в качестве защитных покрытий изделий и оборудования, может быть значительно расширена, но это требует проведения систематических исследований электрохимических характеристик данных соединений и кинетических закономерностей электродных, прежде всего, анодных, реакций, которые могут протекать на их поверхности. Анодное поведение силицидов переходных металлов является новой и еще мало изученной областью электрохимии. Специфика электродных реакций на этих материалах должна определяться прочными связями между металлами и неметаллом, образованием на поверхности электрода слоя оксидов кремния, более значимой ролью химических стадий по сравнению с металлическими системами. В то же время электрохимическое поведение силицидов металлов должно подчиняться общим закономерностям селективного растворения сплавов. Следовательно, изучение анодных процессов на силицидах металлов позволит, с одной стороны, определить свойства конкретных материалов, а, с другой стороны, должно способствовать развитию общих представлений о растворении сплавов, компоненты которых сильно различаются своими электрохимическими характеристиками. Таким образом, диссертационная работа В.В.Пантелеевой, посвященная исследованию анодных процессов на моносилицидах металлов триады железа, является актуальной как с практической, так и с научной точек зрения.

Научная новизна работы не вызывает сомнений: автором впервые были установлены кинетические закономерности парциальных реакций растворения и образования оксидов компонентов моносилицидов никеля, железа и кобальта. Предложен и обоснован механизм процессов, протекающих в широкой области потенциалов в сернокислых растворах и в присутствии фторида натрия. Получены уникальные данные о толщине, удельном сопротивлении, составе и строении оксидных пленок на FeSi, CoSi и NiSi в указанных электролитах. Определены условия, при которых на этих материалах протекают реакции выделения водорода и кислорода.

Практическая ценность данной диссертации также вполне очевидна, поскольку полученные результаты будут являться основой для прогнозирования коррозионной и анодной стойкости силицидов переходных металлов в кислых средах в зависимости от воздействия различных факторов.

Диссертационная работа В.В.Пантелеевой состоит из 4 глав. Первая глава содержит обзор исследований анодного поведения металлов триады железа, кремния и их соединений в кислых средах. Изложены основы ИЭС и результаты, полученные этим методом при изучении анодного поведения металлоподобных соединений. Литературный обзор написан ясно и четко. Очевидно, что автор не только знает результаты работ своих предшественников, но и может их критически оценить и определить направление дальнейших, перспективных исследований.

Вторая глава – методическая. Изучение механизма сложных реакций требует применения современных методов исследований. Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является таким методом, который позволяет получить уникальную информацию о кинетических характеристиках не только последовательных, но и параллельных стадий анодного процесса, и о строении поверхностных слоев растворяющегося сплава. Однако применение ЭИС требует разработки реакционных схем процесса и подтверждения их не-

зависимыми методами. Автор работы в полной мере использует уникальные возможности ЭИС для изучения механизма реакций; но при этом полученные результаты подтверждаются данными, полученными традиционными электрохимическими методами, сканирующей электронной микроскопией и элементным анализом поверхности.

В третьей главе рассмотрены результаты исследования анодных процессов на силицидах металлов в растворе серной кислоты при потенциалах активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивной и транспассивной областях. В каждой указанной области потенциалов:

- получены импедансные спектры в пределах исследуемой области потенциалов,
- предложены эквивалентные электрические схемы (ЭЭС) анодных процессов,
- рассчитаны численные значения элементов этих схем при различных потенциалах,
- дано физическое обоснование элементов ЭЭС и следовательно определен механизм (реакционная схема) процесса;
- на основании численных значений элементов ЭЭС определен ряд кинетических характеристик отдельных стадий анодных процессов.

Так, получены величины сопротивлений реакций, обратно пропорциональные скоростям отдельных стадий анодного процесса, рассчитаны коэффициенты твердофазной диффузии атомов металлов, толщина диффузионной зоны и характеристическое время их диффузии; получены зависимости толщины пленки пассивирующего оксида от потенциала, а также определен ряд других параметров.

Некоторые выводы о механизме анодных процессов автору удалось подтвердить результатами изучения морфологии и элементного состава поверхности силицидов.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния фторида натрия на анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты. Эксперименты были проведены также в широкой области потенциалов и были рассчитаны вышеуказанные характеристики анодных процессов на силицидах металлов в растворах, содержащих HF. Показано, что введение в электролит фторида натрия вызывает активацию анодного растворения силицидов металлов, что связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металлов. Активное анодное растворение FeSi и CoSi во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую стадии и сопровождается выделением водорода. Пассивные пленки на силицидах металлов во фторидсодержащем растворе имеют двухслойное строение (внутренний барьерный и внешний пористый слой). Основу пассивных пленок составляют оксиды металлов с небольшим содержанием диоксида кремния. Сделанные выводы согласуются с изучением морфологии поверхности электродов после соответствующего электрохимического воздействия.

По диссертации имеется ряд замечаний.

1. В цикле статей А.П.Пчельникова с сотр., обобщенных в докторской диссертации А.П.Пчельникова, показано, что i) анодный процесс на никеле может включать реакцию ионизации водорода из гидрида металла или твердого раствора Ni – H; ii) адсорбированные атомы H могут тормозить активное растворение никеля. В работе В.В.Пантелеевой не обсуждается: в какой степени данные эффекты необходимо учитывать при описании анодного процесса на NiSi в исследуемых электролитах.
2. В механизм А активного растворения NiSi (раздел 3.2) включено допущение о полубесконечной диффузии атомов никеля в твердой фазе, что приводит, как отмечает сам автор, к различию между опытными и расчетными

- спектрами. Было бы желательно пояснить: i) почему в данных условиях формируется диффузионный слой конечной толщины, ii) почему в ЭЭС не используется импеданс Варбурга для диффузионного слоя конечной толщины.
3. Связь между наклоном поляризационной кривой ( $dE/di$ ) и диффузионным сопротивлением  $R_d$  нуждается в более подробном объяснении (стр.55 и далее). Автор указывает, что если  $dE/di < 0$ , то  $R_d < 0$ . Означает ли это, что если некая электродная реакция лимитируется предельным диффузионным потоком частиц ( $dE/di = 0$ ), то диффузионное сопротивление отсутствует ( $R_d = 0$ )? Физический смысл отрицательных сопротивлений реакций ( $R_i$ ) отдельных стадий (табл. 3.5, 3.7 и другие) также нуждается в пояснении.
  4. Указано, что скорость растворения силицида металла в пассивном состоянии определяется скоростью химического растворения  $SiO_2$  (стр.85-86). Это положение нуждается в более детальном объяснении, учитывая тот известный факт, что растворение оксидного пассивного слоя на многих металлах (например, на никеле и железе) является электрохимическим процессом.
  5. Изучение морфологии поверхности силицидов металлов после их растворения в фторидсодержащем электролите (раздел 4.5) было бы желательно дополнить элементным анализом поверхностного слоя.
  6. При оформлении диссертации было бы желательно сопоставлять эквивалентную электрическую схему и реакцию схему процесса на одном или соседних рисунках. Например, как это сделано в автореферате при описании строения пассивной пленки на NiSi (рис.13).

Указанные замечания являются частными или дискуссионными и не меняют общей положительной оценки диссертации. Она является законченным

исследованием закономерностей анодных процессов на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах.

Автореферат полно и точно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа В.В.Пантелеевой является законченным исследованием, отвечающим требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 № 842, так как работа вносит существенный вклад в решение научной задачи – установление кинетических закономерностей и механизма анодного поведения моносилицидов железа, кобальта и никеля в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах. Её автор, несомненно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Заведующий лабораторией коррозии  
металлов в природных условиях  
ФГБУН «Института физической химии и  
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»,  
доктор химических наук, профессор  
119991 Москва, Ленинский пр., 31  
Тел. (495) 334-98-05  
mar@ipc.rssi.ru

А.И. Маршаков

“Подпись А.И. Маршакова заверяю.”

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская