

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по научной работе
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

Кружаев В.В.

2015 г.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ

ведущей организации ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» о диссертационной работе Пантелеевой Виктории Вячеславовны «Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых растворах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет».

Диссертация включает введение, четыре главы и перечень цитируемой литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста и содержит 88 рисунков, 32 таблицы, библиографию из 224 наименований.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование анодных процессов, происходящих на моносилицидах никеля, железа и кобальта в кислых растворах.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание степени кандидата наук.

Актуальность темы

Силициды металлов, обладающие электрохимической устойчивостью в сочетании с высокой твердостью и износостойкостью, находят широкое применение в технике как коррозионно-устойчивые и функциональные материалы, в качестве малоизнашиваемых анодов и т.д. Несмотря на имеющиеся в литературе данные о коррозионно-электрохимическом поведении силицидов ряда металлов в кислых и щелочных средах, сведений о механизме и кинетике анодных процессов, а также о влиянии агрессивной среды на устойчивость таких материалов не достаточно. В связи с этим выполненные Пантелеевой В.В. исследования закономерностей поведения силицидов никеля, железа и кобальта в условиях анодной поляризации является, несомненно актуальным.

В работе представлен большой по объему обзор литературных источников, в котором подробно описаны механизмы анодного растворения исследуемых металлов и кремния, состав и структура оксидных пленок.

Наиболее существенными являются следующие результаты:

- получен большой объем экспериментальных данных по измерению импеданса моносилицидов никеля, железа и кобальта в бесфторидном и фторидсодержащих растворах серной кислоты в широком диапазоне анодных потенциалов;
- осуществлен подбор эквивалентных схем, адекватно описывающих изменение импеданса, в периоды активного, активно-пассивного, пассивного и транспассивного поведения электродов в растворах с различным содержанием фторида натрия;
- на основе анализа параметров эквивалентных схем определены толщины и электропроводность оксидных пленок, получены значения коэффициентов диффузии компонентов участников реакций, сделаны выводы о составе и строении пленок.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- обоснованы механизмы процессов окисления металла и кремния в составе моносилицидов металлов триады железа в зависимости от потенциала и концентрации фторида натрия в растворе;
- установлено, что кинетика анодной реакции в области активного растворения определяется реакцией окисления металла, а в активно-пассивной области - ионизацией металла и кремния;
- доказано, что введение в раствор фторида натрия приводит к ослаблению пассивирующего действия пленки вследствие растворения оксидов кремния;
- показано, что в растворах серной кислоты пассивные пленки химически стойкие и состоят преимущественно из оксидов кремния с небольшим содержанием оксидов металлов, а при добавлении в раствор фторида натрия образуются двухслойные пассивные пленки из оксидов металлов с небольшим содержанием оксидов кремния.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Достоверность результатов, полученных в работе, определяется использованием современных электрохимических и физико-химических методов исследования. Для изучения кинетических закономерностей процессов анодного растворения и пассивации силицидов металлов триады железа использовали поляризационные методы (метод стационарных поляризационных кривых и метод циклической вольтамперометрии) и спектроскопию электрохимического импеданса. Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Научные результаты и выводы основываются на глубоком анализе экспериментальных данных с позиций современных положений в области

электрохимической кинетики и теоретических представлений о механизме образования и структуре пассивных слоев.

Практическая ценность работы

Автор работы убедительно показала, что с помощью метода импедансной спектроскопии можно исследовать анодное поведение различных материалов и сплавов, на основе анализа параметров эквивалентных схем. Предложены методики оценки толщины и удельного сопротивления оксидных пленок. Подобранные в работе эквивалентные схемы, описывающие активное растворение, пассивное состояние и явления транспассивации силицидов металлов, а также методы анализа их параметров являются справочным материалом, который может быть использован при исследовании анодного поведения других материалов.

Публикации

Результаты работы достаточно полно представлены в журналах, рекомендованных ВАК (8 статей): Электрохимия (1 статья), Физикохимия поверхности и защита материалов (3 статьи), Известия ВУЗов. Химия и химическая технология (2 статьи), Конденсированные среды и межфазные границы (1 статья), Вестник тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки (1 статья), а также в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций в Москве, Владивостоке, Екатеринбурге, Воронеже, Плесе, Львове. Всего 16 публикаций.

Предложения по расширенному использованию

Полученные В.В. Пантелеевой научные результаты могут быть использованы для анализа электрохимической устойчивости вновь создаваемых композиционных материалов и сплавов, а также для оценки влияния агрессивной среды на их свойства в исследовательских центрах и Институтах РАН (города Москва, Петербург, Екатеринбург, Новосибирск и др.)

Данные по исследованию процессов анодной пассивности с помощью метода импедансной спектроскопии, а также методы их анализа следует включить в магистерские программы ВУЗов, где ведется подготовка кадров по электрохимии, технологии электрохимических производств, материаловедению – это кафедры ТЭП КГТУ (Казань), УрФУ (Екатеринбург), РХТУ (Москва), ЮРГТУ, ДГТУ (Новочеркасск), ЮРФУ (Ростов-на-Дону) и др.

Замечания по содержанию работы

1. В работе не указано, являлись ли образцы, выращенные по методу Чохральского монокристаллическими или нет. Какова была воспроизводимость измерений при переходе от одного однотипного образца к другому и какова воспроизводимость при повторной подготовке поверхности одного и того же образца.

2. На стр. 54. обсуждается небольшая задержка в изменении плотности тока. Рассуждения основываются на данных, приведенных на рис 3.1, однако масштаб рисунка такой, что утверждать о наличии задержки невозможно.
3. При потенциостатических измерениях по принятой в работе методике (выдержка до постоянного тока) происходит растравливание и изменение состава поверхностного слоя. При этом неопределенной становится поверхность (плотность тока), а в потенциал включается падение напряжения в рыхлом слое на поверхности электрода.
4. При анодной поляризации моносилицидов никеля $E > 1,1\text{В}$ меняется структура пленки, она частично разрушается. Есть ли этому подтверждение кроме данных по толщине и электропроводности пленок, полученных на основе анализа составляющих импеданса?
5. Почему в эквивалентных схемах в области транспассивации ($E > 1,23\text{В}$) не учитывался процесс окисления кислорода их воды на силицидах железа и кобальта, хотя в тексте диссертации об этом идет речь.
6. В таблицах 4.3 и 4.4 представлены значения коэффициентов диффузии и толщины диффузионной зоны для двух потенциалов. На основании этого делается вывод о зависимости указанных параметров от потенциала. На наш взгляд двух точек для установления зависимости не достаточно, тем более что при малых концентрациях фторида натрия они не соблюдаются.
7. В работе встречаются неудачные выражения, например, «электрод заливали *полимеризованной* эпоксидной смолой» (стр. 34), «растрав поверхности» (стр.70).

Оценка качества оформления работы

Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с широким использованием иллюстративного материала и достаточно полным набором первичных данных. Выдержана логическая последовательность изложения: обоснование и описание методик, экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований. В конце работы сформулированы общие выводы. Вместе с тем, неоправданно велик обзор литературы, есть повторяющиеся эквивалентные схемы, например рис. 4.33а и 4.44, отсутствуют выводы по главам. В оглавлении нет указания на страницу, содержащую **ВЫВОДЫ**.

Заключение

Сделанные выше замечания не могут изменить общую положительную оценку работы. Это серьезное фундаментальное исследование, направленное на решение крупной научной проблемы: исследование электрохимических свойств и анодного поведения металлоподобных соединений на примере моносилицидов металлов триады железа.

Диссертационная работа В.В. Пантелеевой отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации

достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на различных международных конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным в работе целям и задачам. Содержание автореферата отражает основные идеи и выводы диссертации.

Характеризуя диссертацию в целом, следует отметить, что она представляет законченную научно-квалифицированную работу и соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия, согласно которому в диссертации изучены электродные материалы - моносилициды металлов триады железа и процессы на границе раздела фаз в условиях прохождения постоянного анодного тока, установлены кинетические закономерности анодных процессов на межфазных границах в водных растворах (п.2), теоретические основы и механизм процессов пассивации моносилицидов исследованных металлов (п.6).

В диссертационной работе Пантелеевой В.В. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит существенный вклад в электрохимию металлоподобных материалов в части установления взаимосвязей между элементным составом электрода, особенностями влияния среды и закономерностями анодной пассивации. По своему объему, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Пантелеевой В.В. «Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых растворах» отвечает требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года. За исследование механизма и кинетических закономерностей анодных процессов, протекающих на моносилицидах металлов триады железа в кислых растворах Пантелеева В.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Пантелеевой В.В. обсужден и одобрен на заседании кафедры технологии электрохимических производств Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, протокол № 1от 12 января 2015 г.

Заведующий кафедрой
технологии электрохимических
производств ФГАОУ ВПО
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина", д.х.н., профессор

Зайков Юрий Павлович - доктор химических наук, профессор
620002 Екатеринбург, ул. Мира, 28
Тел.: (343)375-46-76, e-mail: i.p.zaikov@urfu.ru

 - Зайков Юрий Павлович



Подпись
заверяю