

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Козадерова Олега Александровича на тему «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Козадерова Олега Александровича посвящена развитию методологии макрокинетического описания массопереноса компонентов в структурно-разупорядоченном поверхностном слое гомогенной металлической фазы в ходе избирательного (селективного) растворения одного из компонентов, с учетом эффектов равновесной шероховатости или нарастающей морфологической нестабильности поверхности, смещения межфазной границы, релаксации неравновесной вакансионной подсистемы и фазообразования на границе сплава со средой.

Решение такой сложной фундаментальной физико-химической проблемы требует, во-первых, всестороннего обобщения представленных в литературе данных по избирательному растворению сплавов, во-вторых, дальнейшего совершенствования диффузионно-кинетических моделей избирательного растворения с учетом целого ряда параметров, постоянно изменяющихся во времени. В этом теоретическое значение данного исследования.

С практической точки зрения внимание к физико-химическим аспектам и особенностям селективного растворения (СР) обусловлено постоянным расширением областей применения модифицированных сплавов в электрокатализе, химических источниках тока, гальванотехнике, изготовлении сенсорных устройств и т.д.

В связи с этим, тема диссертационной работы О.А. Козадерова является актуальной для развития фундаментальных представлений, необходимых при решении комплексной проблемы массопереноса и неравновесных фазовых превращений в поверхностном слое сплавов при их селективном растворении, сопровождающихся изменениями морфологии поверхностного слоя.

Актуальность темы исследования подтверждается грантовой поддержкой, оказанной работе Советом по грантам при Президенте РФ, Российским фондом фундаментальных исследований (3 гранта), Конкурсного центра фундаментального естествознания и др.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа О.А. Козадерова, выполненная кафедре физической химии Воронежского государственного университета, по содержанию и структуре полностью отвечает требованиям научно-квалификационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук. Она изложена на 361 странице и содержит 112 рисунков, 40 таблиц, сокращения и условные обозначения и состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, содержащего 498 наименований (включая работы соискателя).

Во **введении** автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне, теоретическому и практическому значению работы, определяет цель исследования и задачи, решение которых позволяет достигнуть поставленной цели.

В **первой главе** дан всесторонний анализ и проведено обобщение представленных в литературе данных, позволяющих сформулировать физико-химические предпосылки СР твердых бинарных металлических растворов и выявить основные особенности процесса. Приводятся современные представления о термодинамических причинах и кинетических закономерностях избирательного растворения сплавных систем. Описываются способы получения высокоразвитых и нанопористых материалов путем селективной коррозии или растворения сплавов и интерметаллидов, а также их свойства и применение. Актуализированы проблемы постановки и решения наиболее общей нестационарной задачи диффузионно-контролируемого растворения электроотрицательного компонента сплава, формирования кинетической модели критического потенциала морфологического развития поверхностного слоя сплава, а также установления кинетических закономерностей закритического зародышеобразования и роста собственной фазы электроположительного компонента.

Во **второй главе** описана экспериментальная и вычислительная методическая база, используемая для решения поставленных научных задач. Даны характеристики и методики металлургического синтеза исходных электродных материалов – гомогенных поликристаллических бинарных А,В-сплавов с различным содержанием электроотрицательного компонента А.

Описаны современные нестационарные методы установления диффузионной и нуклеационной кинетики СР сплавов в широком интервале изменения концентрации электроотрицательного компонента (потенцио- и гальваностатический, а также потенциодинамический с линейной разверткой потенциала).

Для уточнения теоретической базы экспериментальных методов изучения кинетики диффузионно-контролируемого процесса СР твердых растворов (хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрии) используются оригинальные алгоритмы математического моделирования, построенные на основе аналитического (метод Лапласа-Карсона, метод разделения переменных, метод возмущений) и численного (метод конечных элементов) подходов.

Третья глава посвящена математическому моделированию процесса анодного избирательного растворения бинарного сплава, представляющего собой неупорядоченный твердый раствор замещения, в условиях морфологической и фазовой устойчивости поверхностного слоя.

В **четвертой главе** представлены результаты экспериментов по изучению твердофазной диффузионной кинетики селективного растворения бинарных металлических сплавов в "докритическом" режиме поляризации с использованием нестационарных электрохимических методов.

В **пятой главе** описываются условия, приводящие к развитию поверхности бинарных гомогенных металлических сплавов при селективном растворении. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие эффект морфологической дестабилизации поверхности сплавов серебра с золотом и палладием при закритических условиях анодной поляризации. Разрабатывается феноменологическая теория

критического потенциала развития поверхности, учитывающая различные механизмы СР. На базе этой теории устанавливаются кинетические закономерности селективного растворения Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов в окрестности критического потенциала.

В шестой главе описываются процессы фазовых превращений в поверхностном слое гомогенных металлических сплавов при селективном растворении. Устанавливаются кинетические закономерности и механизм рекристаллизации благородного металла – золота и палладия – в ходе избирательного растворения сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd при закритических потенциалах.

Новизна полученных результатов. В целом, научная ценность полученных соискателем результатов состоит в существенном развитии фундаментальных научных знаний в области массопереноса и неравновесных фазовых превращениях в поверхностном слое сплавов при их селективном растворении, сопровождающимся изменениями в их морфологии. К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Получены выражения для концентрационного профиля и диффузионного массопотока электроотрицательного компонента при СР бинарного сплава, а также построены хроноамперо-, хронопотенцио- и вольтамперограммы в форме модифицированных уравнений Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика, мультипликативно учитывающих поверхностную сегрегацию, исходную шероховатость электрода, смещение межфазной границы и релаксацию дефектности неравновесного поверхностного слоя.

2. Впервые показано, что независимо от режима селективного растворения, контролируемого твердофазным диффузионным массопереносом, парциальный поток электроотрицательного компонента сплава одностипно связан с соответствующим характеристичным параметром нестационарного электрохимического метода (временем, переходным временем или обратной скоростью сканирования потенциала).

3. Выявлено нелинейное влияние исходной шероховатости поверхности твердого электрода на диффузионный поток электрохимически активного компонента. Найдено, что эффект шероховатости неспецифичен к режиму поляризации и геометрии неровностей, а его количественный вклад в скорость массопереноса определяется соотношением между размером неровностей, коэффициентом диффузии (взаимной диффузии) и фактором шероховатости.

4. Установлены условия, при которых исчезновение неравновесных вакансий на стоках конечной мощности, сопряжение массопотоков в сплаве и растворе, а также отличие истинной поверхности от геометрической отражается в форме хронограмм в существенно различных временных интервалах. Тем самым процедура корректировки основных твердофазно-диффузионных параметров на шероховатость электрода может быть максимально упрощена.

5. Показано, что формирование нано- или микрошероховатого, морфологически устойчивого, насыщенного точечными дефектами поверхностного слоя при докритическом селективном растворении сплавов систем Cu-Au, Ag-Au, Zn-Ag контролируется замедленным нестационарным твердофазным диффузионным массопереносом по вакансионному механизму. Дана характеристика роли состава твердого раствора, плотности тока и перенапряжения в значении эффективных

параметров твердофазной диффузионной зоны (толщины, коэффициента диффузии и взаимной диффузии, концентрации неравновесных моновакансий).

6. Впервые показано, что в окрестности критического потенциала кинетика избирательного растворения гомогенных металлических систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd в значительной мере осложнена диффузионным массопереносом компонентов в твердой фазе сплава.

7. Предложен оригинальный метод установления кинетики фазовых превращений электроположительного компонента при закритических условиях селективного растворения бинарного гомогенного сплава. Найдено, что поверхностно-диффузионный механизм является доминирующим при необратимом фазовом превращении электроположительного компонента (золота или палладия) в собственную фазу в ходе избирательного растворения сплавов систем Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в условиях морфологического развития поверхностного слоя.

Новизна выполненного исследования очевидна не только из самой диссертационной работы, но и из ее апробации на престижных Международных и Всероссийских научных конференциях в области физикохимии и электрохимии селективного растворения сплавов, на многих из которых диссертант выступал лично и получил высокую оценку. Результаты исследования опубликованы в авторитетных научных изданиях.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Предлагаемые подходы к макрокинетическому описанию процессов твердофазного диффузионного транспорта и фазообразования при селективном растворении в условиях морфологической нестабильности поверхностного слоя с учетом мультипликативности концентрационных, морфологических и релаксационных факторов способствуют более глубокому пониманию физико-химической проблемы избирательных взаимодействий на межфазной границе многокомпонентной металлической фазы с внешней средой.

2. Разработанная оригинальная методика детальной количественной обработки экспериментальных хронограмм селективно растворяющегося гомогенного сплава позволяет более корректно определить диффузионно-кинетические параметры неравновесного поверхностного слоя сплава с учетом таких особенностей электродной системы, как микрошероховатость поверхности, твердофазная адсорбция компонентов, смещение межфазной границы сплав/раствор и релаксация вакансионной дефектности.

3. Полученный комплекс объемно- и поверхностно-диффузионных характеристик неравновесного поверхностного слоя Cu,Au-, Ag,Au-, Ag,Pd- и Zn,Ag-сплавов может быть использован при разработке новых эффективных способов защиты сплавов от селективной коррозии и прогнозировании скорости этого процесса, установлении эффективности сплавных материалов в окислительном катализе и химических источниках тока, а также для оптимизации режимов электрохимического формообразования.

4. Научное обоснование возможности применения и описание ограничений электрохимических методов исследования кинетики нестационарных процессов позволяет использовать их для определения фактора шероховатости межфазной поверхности.

5. Установленные кинетические закономерности рекристаллизации благородного компонента в условиях морфологического развития поверхности сплава при его селективном растворении могут быть использованы для оптимизации условий направленного синтеза перспективных материалов с заданными свойствами на основе модифицированных сплавов для применения в катализе и электрокатализе, сенсорных устройствах и энергоконверсионных установках.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических, микроскопических и математических методов исследования, а также сопоставлением полученных результатов с литературными данными.

Результаты исследования хорошо опубликованы и прошли всестороннюю апробацию: опубликованы 1 монография, раздел в коллективной монографии, 23 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 13 тезисов докладов в материалах научных конференций различного уровня. Автореферат диссертации адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. На мой взгляд, цель диссертационного исследования сформулирована неудачно. «Выявление и детализация...» - это не для докторской диссертации. Здесь правильнее было сказать, что «Разработка методологии...» и т.п.

2. При анализе возможных ситуаций, имеющих место при селективном растворении гомогенных сплавов, выпал из рассмотрения предельный случай, а именно, «равномерное растворение сплавов». Позволяют ли развитые представления анализировать и случай «равномерного растворения сплавов»? Или этот случай специально исключен Вами из рассмотрения подбором нерастворимого электроположительного компонента сплава?

3. Можно ли использовать разработанные Вами модели для анализа процесса селективного растворения гетерогенных сплавов? Какие на Ваш взгляд в этом случае будут ограничения и трудности?

4. Теоретические исследования в области селективного растворения сплавов в Воронежском госуниверситете ведутся давно, поэтому хотелось бы в разделе «Практическая значимость» видеть и конкретные примеры использования результатов работы.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных О.А. Козадеровым исследований.

Таким образом, диссертационная работа Козадрова Олега Александровича на тему «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости

полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физикохимии процессов, протекающих в неравновесных поверхностных слоях сплавов (массоперенос, фазовые превращения, морфологические изменения) при их избирательном (селективном) растворении, а ее автор, Козадеров О.А., заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

заведующий кафедрой физической химии

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский

государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Казаринов Иван Алексеевич

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: 8 (8452) 51-64-13

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Подпись профессора Казаринова И. А.

заверяю:

Ученый секретарь СГУ, к.х.н., доцент



Федусенко И. В.

28.11.2016 г