

О Т З Ы В

официального оппонента доктора химических наук, профессора Шеина Анатолия Борисовича на диссертацию КОЗАДЕРОВА ОЛЕГА АЛЕКСАНДРОВИЧА «МАССОПЕРЕНОС, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Козадерова О.А. состоит из введения, 6 глав, обобщающих выводов, списка цитированной литературы, состоящей из 498 источников. Материалы изложены на 361 странице, включают 112 рисунков и 40 таблиц.

Актуальность темы диссертации

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что в электрохимических и коррозионных процессах гомогенные сплавы (твердые растворы и интерметаллические соединения) могут выступать не как индивидуальные фазы подобно однокомпонентной системе, а скорее как совокупность атомов различной природы. При этом наблюдается различие в скоростях парциальных электрохимических реакций на отдельных компонентах, обусловленное не только различиями в химической природе компонентов, но и иными причинами. Все это приводит к селективному характеру межфазного взаимодействия, особенно на начальном этапе процесса. В итоге со стороны металлической фазы образуется особый переходный слой, заметно отличающийся по своим характеристикам от объема сплава. В определенных условиях возможен процесс необратимого распада в данном слое, сопровождающийся морфологическим развитием собственной фазы (фазовое превращение) какого-либо из компонентов сплава. Необходимость комплексного рассмотрения и анализа совокупности процессов массопереноса и фазовых превращений в поверхностном слое, чему посвящена диссертация Козадерова О.А., делает данное исследование актуальным как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Новыми представляются следующие положения и результаты диссертационного исследования:

1. Автором развита методология макрокинетического описания массопереноса компонентов в структурно-разупорядоченном поверхностном слое гомогенной металлической фазы в ходе селективного растворения одного из компонентов, с учетом эффектов шероховатости или морфологической нестабильности поверхности и фазообразования на границе сплав/среда. Получены выражения для концентрационного профиля и диффузионного массопотока электроотрицательного компонента при селективном растворении бинарного сплава.

2. Развита или уточнена теоретическая база основных электрохимических методов изучения кинетики для условий селективного анодного растворения гомогенных бинарных сплавов в водных растворах. Разработан научно-обоснованный подход к оценке фактора шероховатости поверхности гомогенного сплава по данным нестационарных электрохимических измерений.

3. На основе комплексного исследования гомогенных сплавов Ag-Au, Cu-Au, Zn-Ag получен комплекс параметров, количественно характеризующих процесс формирования неравновесного поверхностного слоя. Дана характеристика роли состава твердого раствора, плотности тока и перенапряжения в значении эффективных параметров твердофазной диффузионной зоны (толщины, концентрации моновакансий, коэффициента диффузии и др.).

4. Развита методика установления собственной кинетики фазового превращения электроположительного компонента при закритических условиях растворения гомогенного сплава на базе результатов электрохимических измерений.

Практическая значимость работы

Полученный в работе большой объем экспериментальных результатов, установленные, обобщенные и проанализированные фундаментальные закономерности изученных процессов, безусловно, послужат хорошей основой для более глубокого понимания физико-химической проблемы взаимодействий на межфазной границе сплав/среда.

Автором разработана и апробирована собственная методика детальной обработки ряда электрохимических экспериментов, позволяющая корректно определять диффузионно-кинетические параметры неравновесного поверхностного слоя сплавов, которая, безусловно, найдет применение в подобного рода исследованиях.

Полученный в работе большой объем комплексных результатов для конкретных металлических систем (Cu-Au, Ag-Au, Ag-Pd, Zn-Ag) будет полезен как для разработки новых способов защиты от коррозии, так и для оптимизации процессов электрохимической

размерной обработки сплавов и условий направленного синтеза новых материалов для электрокатализа, энергоустановок и др.

Материалы диссертации Козадрова О.А. представляют значительный интерес не только для практических работников, но также и для преподавателей и научных сотрудников вузов и академических учреждений при преподавании курсов «Физическая химия», «Электрохимия» «Коррозия и защита металлов» и при проведении научных исследований.

Степень обоснованности и достоверности результатов и выводов проведенных исследований

Высокая степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается комплексным, системным, многоплановым подходом к решению поставленных задач, внутренней непротиворечивостью результатов исследования и их соответствием теоретическим положениям физической химии и теоретической электрохимии, проведением разнообразных, методически обоснованных комплексных экспериментов, повторяемостью и контролируемостью экспериментальных данных, обоснованным использованием сложного математического аппарата.

Общая характеристика работы

Вся работа изложена логично, ясно, хорошим научным языком, содержит постановку задачи, результаты экспериментов, включающие иллюстративный материал в виде рисунков и таблиц, выводы по разделам работы.

Введение содержит краткий анализ актуальности темы исследования, формулировки цели и задач исследования, указывается научная новизна и практическая значимость исследования.

Первая глава представляет собой критический анализ литературы по теме диссертационной работы. Автором систематизированы и проанализированы имеющиеся литературные данные, описывающие особенности протекания процесса селективного растворения бинарных гомогенных сплавов. Большое внимание уделено термодинамике и кинетике процессов, способам получения функциональных материалов путем электрохимической размерной обработки. Комплексный анализ литературных данных позволил автору выявить основные проблемы, требующие решения в рамках диссертационной работы и четко сформулировать цель и задачи работы. В целом, литературный обзор производит

приятное, цельное впечатление и показывает глубокое понимание автором проблемы, решаемой в диссертации.

Во **второй главе** детально описаны объекты исследований и способы их получения, изложена методика эксперимента, а также используемый вычислительный аппарат. Применяемые автором методы можно условно разделить на несколько больших групп: электрохимические (потенцио-, гальваностатический, потенциодинамический, хроноамперо-, хронопотенциометрия), спектроскопические (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), структурные (атомно-силовая и сканирующая микроскопия). Представлены оригинальные алгоритмы математического моделирования.

Данные методы являются во-многом традиционными для подобного рода исследований, хорошо апробированными и надежными. Поэтому их использование в работе является вполне логичным.

В **третьей главе** приведены и обобщены результаты математического моделирования избирательного анодного растворения бинарного сплава в условиях морфологической и фазовой устойчивости поверхностного слоя. Автор выдвигает систему уравнений, описывающих процесс растворения бинарного гомогенного сплава. Данная система решается при использовании нескольких теоретических моделей, как простых, так и комплексных, с учетом четырех значимых эффектов процесса селективного растворения. В работе предлагается итерационная процедура регрессионной обработки экспериментальных хронограмм бинарного сплава в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса.

В **четвёртой главе** автором приведены результаты исследования твердофазной диффузионной кинетики селективного растворения бинарных сплавов в докритическом режиме поляризации, полученные нестационарными электрохимическими методами. Результаты экспериментов сопоставлены с теоретическими моделями, приведенными в предыдущей главе диссертации. Учитываются такие аспекты, как твердофазная адсорбция компонентов, шероховатость поверхности электрода, миграция межфазной границы, массоперенос в растворе и др. Последовательно рассмотрены процессы растворения сплавов Ag-Au; Cu-Au; Zn-Ag. Выявлены определяющие факторы формирования хроноамперограмм- при потенциостатическом и хроновольтамперограмм – при потенциодинамическом селективном растворении сплавов системы Ag-Au, а также кривых релаксации перенапряжения в ходе гальваностатического растворения сплавов систем Zn-Ag, Cu-Au. Автором определена природа кинетических затруднений и преимущественного канала генерации неравновесных моновакансий в Ag,Au-сплавах.

В материалах **пятой главы** описаны начальные условия процесса развития приповерхностного слоя бинарных гомогенных сплавов при их селективном растворении. Автором разрабатывается и развивается феноменологическая теория критического потенциала развития поверхности с учетом различных механизмов селективного растворения. В окрестности данного потенциала установлены закономерности процесса селективного растворения Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd сплавов.

Сопоставлением опытных и теоретически найденных концентрационных зависимостей критических параметров установлен значительный вклад твердофазных диффузионных ограничений в смешанную кинетику селективного растворения Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd сплавов

Наконец в **шестой** главе автор описывает фазовые превращения в приповерхностном слое гомогенных сплавов при их селективном растворении. По результатам экспериментов устанавливается механизм рекристаллизации благородного компонента (Au, Pd) при избирательном растворении при закритических потенциалах Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd сплавов. Установлено, что добавление легирующих компонентов (Ni, Ti, Si) в Ag-Au- сплав и введение в раствор ряда ПАВ не изменяет кинетику процесса фазообразования. Проведена количественная оценка роли различных факторов в кинетике фазовой перегруппировки благородного компонента на поверхности селективно растворяющихся Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd сплавов. Показано, что парциальный поток рекристаллизации электроположительного компонента сплава при закритических потенциалах его анодного селективного растворения может быть найден по увеличению потока ионизации электроотрицательного металла, вызванному фазовой перегруппировкой по механизму нуклеации/роста новой фазы.

Выводы, сделанные автором по материалам диссертации, логичны, подтверждены многочисленными экспериментами, математическим моделированием, всесторонне раскрывают суть работы, не противоречат известным в настоящее время научным фактам по данной тематике.

Таким образом, в ходе выполнения диссертационной работы поставленные задачи автором успешно решены.

Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе могут быть заданы следующие вопросы и сделаны замечания:

1. Стр.98. Если импеданс как функция времени регистрировался при одной частоте (320 Гц), то подобрать какую-либо эквивалентную схему по этим результатам невозможно. В диссертации же утверждается, что переменного-токовое поведение системы Au-Ag описывается эквивалентной схемой Эршлера – Рэндлса (рис.2.6). Не указывается, в каких условиях выполняется эта эквивалентная схема (при докритических потенциалах?). И чем обусловлен выбор частоты 320 Гц? В диссертации нет графиков импеданса, подтверждающих выполнение эквивалентной схемы, приведенной на рис. 2.6. Также не обсуждается информация, которую можно получить из сопротивления переноса заряда и импеданса Варбурга, входящих в эквивалентную схему. Схема Эршлера_Рэндлса соответствует модели 0?
2. Таблицы 3.3, 3.5, 3.7. Не вполне понятно, почему значения какого-либо параметра модели, найденные при аналитическом или численном решении задачи, могут существенно различаться (до порядка величины и более). Некоторое объяснение, правда, есть на стр.130. Из каких соображений определяется аппроксимационный коэффициент?
3. Стр.120. Цитата «Аналогичное выражение (3.49) для хроноамперограммы электрода с гармонической 2D- и 3D-шероховатостью получено также численным методом конечных элементов». Правильнее, вероятно, было бы писать, что численным методом получена хроноамперограмма, которая может быть аппроксимирована выражением (3.49). Именно так и написано на стр. 130.
4. Стр.213. Указывается, что толщина диффузионной зоны, полученная в рамках модели IV, δ_{all}^{IV} составляет всего 0,2-0,3 нм и является эффективной величиной. Но если эффективная величина 0,2-0,3 нм получается при учете глубоких «диффузионных клиньев» по межзеренным границам, то величина δ на поверхности самих зерен, между «диффузионными клиньями» меньше 0,2 нм, т.е. меньше постоянной кристаллической решетки металла (например, для золота постоянная решетки составляет примерно 0,4 нм при 20°C). Имеет ли определенный физический смысл диффузионная зона столь малой толщины? Имеются ли какие-либо данные по толщине диффузионных зон на монокристаллических материалах, на которых нет «диффузионных клиньев»?
5. По данным таблицы 2.5 плотность тока выделения водорода, отвечающая потенциалу достижения переходного времени для сплавов системы Zn-Ag, возрастает более чем в 3 раза при увеличении объемной атомной доли цинка от 0,05 до 0,25. Почему? При достижении переходного времени поверхность обогащена серебром,

существенного развития поверхности еще не должно происходить. Поэтому, казалось бы, должна быть иная, значительно более слабая зависимость I_H от N_{Zn}^v ?

6. Стр.87. Цитата «В некоторых импульсных экспериментах с Ag,Au-сплавами для увеличения быстродействия и снижения омической поляризации в качестве электрода сравнения использовали Ag-проволоку, помещенную непосредственно в рабочий раствор, содержащий ионы Ag^+ ». Однако использование Ag-проволоки в рабочем растворе увеличит быстродействие, но может не привести к снижению омической поляризации (по сравнению с внешним электродом сравнения, соединенным с рабочим раствором через электролитический ключ). Результат в отношении IR-ошибки будет зависеть от взаимного расположения рабочего электрода и Ag-проволоки или кончика капилляра Луггина.
7. Для большей аргументации некоторых утверждений работы, наверное, имело бы смысл провести анализ распределения элементов сплавов по глубине с использованием методов Оже-спектроскопии или РФЭС.

Однако указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненного исследования. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Заключение

Анализ диссертации, автореферата и публикаций автора (в том числе 2 монографий, 23 статей в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации материалов диссертаций, 13 тезисов докладов), соответствующих основному содержанию диссертации, позволяют сделать вывод, что работа О.А. Козадерова представляет собой законченное самостоятельное исследование, в котором решена задача выявления и детализации общих физико-химических закономерностей формирования и развития неравновесного поверхностного слоя на границе раздела твердых гомогенных металлических фаз с внешней средой, что способствует более глубокому пониманию физико-химической проблемы избирательных взаимодействий на межфазной границе многокомпонентной фазы и внешней среды.

Диссертационная работа содержит достаточное количество исходных данных, содержит необходимые пояснения, рисунки и таблицы. Диссертация написана ясным языком, четко структурирована, аккуратно оформлена, практически не содержит орфографических

ошибок. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации, дает полное представление о работе.

Положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы, а выводы, сделанные автором, убедительно подтверждены экспериментальным материалом.

С точки зрения актуальности, научной новизны, практической значимости, объема проведенных исследований диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 02.00.04 – Физическая химия, соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842 и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии, а ее автор Козадеров Олег Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Зав. кафедрой физической химии
Пермского государственного
национального исследовательского университета,
доктор химических наук, профессор

Шейн Анатолий Борисович

Почтовый адрес: 614990, г. Пермь, ГСП, ул. Букирева, 15
Телефон: +7(342)2396468
E-mail: ashein@psu.ru

Подпись Шеина А.Б. заверяю
Ученый секретарь ПГНИУ

Антропова Елена Петровна



10.11.2016