

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН «Институт
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН)»
доктор химических наук, профессор



Буряк А.К.

18 ноября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Актуальность темы исследования

Гетерогенное взаимодействие многокомпонентных систем с внешней средой занимает важное место в физикохимии поверхности конденсированных фаз. Вследствие различия термодинамических, химических и других свойств компонентов парциальные скорости их реакций на поверхности оказываются неодинаковыми, в результате чего суммарный процесс межфазного массообмена приобретает селективный характер. Это положение дополнительно осложняется различием в кинетике индивидуальных реакций, особенно при учете диффузионных, адсорбционных и нуклеационных стадий.

Существенную роль при этом играет неравновесный поверхностный слой с особыми физико-химическими свойствами. Термодинамическая неустойчивость этого слоя, его взаимодействие с матрицей и раствором, взаимное влияние протекающих в нем парциальных реакций приводит к сложным процессам, сопровождающимся как химическими, так и фазовыми превращениями.

Необходимость решения задач по предсказанию физико-химического поведения поверхностного слоя и описанию кинетики селективного массообмена в условиях фазовой и морфологической неустойчивости требует развития физикохимии поверхности многокомпонентных систем и делает диссертационное исследование Козадерова О.А. актуальным. Работа важна и с практической точки зрения, так как способствует формированию представлений и вынесению обоснованных рекомендаций относительно условий направленного синтеза новых материалов, которые могут формироваться при избирательном межфазном взаимодействии.

Указанные факторы определили формулировку конкретной цели данного диссертационного исследования, которая состоит, согласно тексту диссертации, в «выявлении и детализации общих физико-химических закономерностей формирования и развития неравновесного поверхностного слоя на границе раздела твердых гомогенных металлических фаз с внешней средой, обусловленных одновременным протеканием и кинетическим взаимовлиянием нестационарных процессов диффузионного переноса, поверхностных фазовых превращений, а также нарастающими изменениями в морфологии исходно шероховатой межфазной поверхности».

Диссертационная работа выполнена в рамках проектов Минобрнауки РФ в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности (№ 951 и 675, 2014-2016 гг.) и Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 01-03-33190-а, 06-03-32274-а, 08-03-00194-а), а также поддержано грантами Совета при Президенте РФ (МК-1426.2007.3), Конкурсного центра фундаментального естествознания (А04-2.11-1180), Минобрнауки РФ (Е02-5.0-281) и Благотворительного фонда В.Потанина (2008-2011, 2014 гг.), реализованными под руководством диссертанта.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития физической химии

В диссертационной работе Козадерова О.А. решена крупная актуальная научная проблема физической химии поверхности многокомпонентных систем и гетерогенных процессов с их участием, связанная с разработкой теоретических положений по установлению кинетики процессов нестационарного массопереноса и необратимых фазовых превращений в морфологически стабильном или неустойчивом поверхностном слое твердых металлических растворов при избирательном растворении компонентов. Решение данной проблемы имеет существенное значение для развития всей области физикохимии взаимодействия конденсированных фаз с внешней средой.

Научный аспект работы полностью отражен в положениях, выносимых на защиту. Принципиально важным достижением в рамках специальности 02.00.04, по которой выполнена диссертация, является детализация теоретической базы диффузионного массопереноса в сплавах с морфологически равновесной шероховатостью поверхности, построение теории переходного критического состояния неравновесного поверхностного слоя гомогенного сплава и установление поверхностно-диффузионного механизма рекристаллизации при избирательном растворении.

Структура диссертации

Диссертационная работа выполнена Козадеровым Олегом Александровичем в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», по содержанию и структуре

она полностью отвечает требованиям к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук. Диссертантом проведено значительное по объему и полезное для теории и практики исследование, которое изложено на 361 странице диссертации, состоящей из введения, шести глав, включая литературный обзор, выводов и списка из 498 источников литературы, содержит сокращения и условные обозначения, 40 таблиц и 112 рисунков. Диссертация написана грамотным научным языком, логично структурирована и качественно оформлена.

Новизна научных результатов диссертации

1. Развита детальная теория нестационарного диффузионного массопереноса в фазе твердого металлического раствора при избирательном взаимодействии с внешней средой. Выявлена роль всех основных факторов селективного растворения гомогенного бинарного сплава: равновесной шероховатости, твердофазной адсорбции, релаксации дефектности и смещения межфазной границы на скорость твердофазного массопереноса и установлено их мультипликативное действие.

2. Впервые показано, что в отличие от равновесной сегрегации и смещения границы наличие исходной шероховатости нарушает классический параболический характер транзientа потока диффузионно-контролируемого процесса. Лишь при определенном соотношении размера неровностей, фактора шероховатости и подвижности диффузанта устанавливается параболическая зависимость скорости его массопереноса от времени. При этом рассмотрены: фрактальный, нефрактальный, гармонический и случайный типы шероховатости. Этот результат можно рассматривать как теоретическое обоснование диффузионно-кинетического метода определения фактора шероховатости поверхности твердых тел.

3. На примере гомогенных сплавов систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au экспериментально показано, что основной причиной нарушения параболического характера критериальных хронограмм диффузионно-контролируемого селективного растворения является не шероховатость поверхности, а замедленная релаксация дефектности (пересыщенной вакансионной подсистемы) в неравновесном поверхностном слое.

4. Предложена теория переходного критического состояния морфологически устойчивого неравновесного поверхностного слоя двухкомпонентной металлической фазы, формирующегося при ее избирательном взаимодействии с внешней средой, соответствующего балансу противоположных потоков: с одной стороны, растворения, способствующего развитию поверхности, и, с другой, поверхностно-диффузионного массопереноса, "залечивающего" дефекты.

5. Впервые поставлена и решена задача по определению скорости нуклеации устойчивого компонента гомогенной металлической фазы в процессе ее селективного

растворения. Если процесс является диффузионно-лимитируемым, величина скорости рекристаллизации может быть найдена выделением одной из аддитивных составляющих. В рамках детерминированной модели гетерогенного зародышеобразования и роста осадка обоснован поверхностно-диффузионный механизм фазового превращения в поверхностном слое сплавов таких систем как Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd при их избирательном массообмене с внешней средой, результатом которого является формирование пространственно-разупорядоченной фазы более электроположительного компонента.

Практическое значение результатов

1. Предложенная автором итерационная процедура обработки опытных данных по транзиентам скорости нестационарного массопереноса позволяет с достаточной точностью определить необходимые диффузионно-кинетические и структурные характеристики поверхностного слоя, формирующегося в ходе селективного растворения металлического сплава.

2. Найденные кинетические характеристики объемной и поверхностной диффузии в неравновесном поверхностном слое модельных сплавов (Cu-Au, Ag-Au, Ag-Pd и Zn-Ag) могут быть применены для разработки алгоритмов предсказания скорости коррозионного разрушения, а также при оптимизации режимов электрохимической обработки и методов противокоррозионной защиты металлических сплавов, для повышения эффективности многокомпонентные металлических катализаторов.

3. Теоретически обоснованный автором диффузионно-кинетический метод определения фактора шероховатости поверхности металлических материалов найдет применение в решении актуальной проблемы установления истинной площади межфазной границы в гетерогенных системах.

4. Данные о кинетике фазовых превращений устойчивого компонента при селективном растворении, сопровождаемых развитием поверхности, создают основу для разработки оптимальных режимов синтеза каталитически активных микро- и нанопористых материалов.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Основу научных положений и выводов соискателя составляет совокупность систематических исследований, полученных апробированными экспериментальными методами (нестационарные электрохимические методы, растровая и атомно-силовая электронная микроскопия, рентгеновский энергодисперсионный микроанализ), а также достаточно строгим математическим моделированием (метод интегральных преобразований, метод конечных элементов) с применением современного оборудования.

Воспроизводимость опытных данных подтверждена статистической обработкой, а корректность теоретического моделирования – использованием независимых аналитических и численных подходов. Все это, наряду с системной методологией в достижении поставленных автором задач, корректным сопоставлением опытных данных и результатов теоретического моделирования, а также обсуждением выводов работы на российских и международных конференциях, позволяет считать результаты достоверными, а научные положения, выводы и заключения диссертационного исследования вполне обоснованными.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и научные выводы диссертационной работы Козадерова Олега Александровича рекомендуются для расширенного использования в академических и образовательных учреждениях при преподавании учебных курсов «Физическая химия», «Физикохимия поверхности», «Массоперенос в конденсированных средах» «Коррозия металлов и сплавов», а также при проведении научных исследований по проблемам физической химии поверхности конденсированных фаз и гетерогенных процессов, синтеза эффективных высокоразвитых, микро- и нанопористых материалов для катализа и электрокатализа, разработки методов защиты металлов и сплавов от коррозионного разрушения: Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Южном федеральном университете, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Удмуртском государственном университете.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. При чтении диссертации возникают некоторые вопросы и замечания дискуссионного характера:

1. Глава 3, посвященная теоретическому моделированию процесса селективного растворения в твердофазном диффузионном режиме, содержащая 87 страниц, перегружена весьма подробным, но не всегда необходимым описанием промежуточных математических выкладок. Это затрудняет чтение диссертации: читатель рискует увязнуть в сугубо технических деталях получения важных итоговых уравнений и закономерностей. При этом методика численного моделирования с применением метода конечных элементов, напротив, описана автором достаточно лаконично. Так, «за кадром» остался

алгоритм компьютерной реализации фрактальных профилей поверхности, описываемых достаточно сложной функцией Вейерштрасса-Мандельброта.

2. Выводы, сделанные автором в ходе теоретического моделирования роли шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, были бы более аргументированными после сравнения с результатами модельных экспериментов на реальных электродах, имеющих шероховатость различного вида и масштаба.

3. В главе 6 представлены экспериментально полученные характерные экстремальные зависимости скорости фазового превращения золота и палладия от времени. Почему автор ограничивается лишь сопоставлением нормированных транзитов с теоретически рассчитанными (для выявления природы лимитирующей стадии фазообразования), но не анализирует количественные характеристики этого процесса, например, коэффициент поверхностной диффузии, концентрацию зародышей и константу скорости их образования, которые известными способами можно извлечь из полученных данных, используя координаты максимума?

4. Неясно, чем обусловлено различие почти на 2 порядка транзитов функции шероховатости, полученных численным и аналитическим расчетами (с. 147), нет совпадения аппроксимаций 2 и 3, приведенных на с. 168, при величине критерия Λ около единицы. Трудно согласиться с тем, что коэффициент диффузии ионов серебра $0,56 \cdot 10^{-5}$ соответствует справочной величине, которая почти втрое выше.

5. Имеются несколько неточных формулировок. Например, на с. 22 сказано: равновесный потенциал золота снижается; лучше указать, в каком направлении происходит смещение; на с. 17 сказано, что «вакуумная дистилляция обусловлена различием в упругостях пара», в действительности, не обусловлена, а на этом основан метод.

Отмеченные замечания и вопросы не затрагивают основной смысл научных положений и обобщающих выводов, а носят характер пожеланий, не снижая общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора по теме исследования, которые включают 2 монографии, 23 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, утвержденных Высшей аттестационной комиссией. Работа апробирована в ходе выступлений соискателя на двух всероссийских и на 11 международных конференциях, наряду с публикацией в иностранном журнале *Science and Interface Analysis*. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным в работе целям и задачам.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Козадерова Олега Александровича «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов» выполнена в рамках паспорта научной специальности ВАК 02.00.04 – физическая химия, п. 6 и 7. По актуальности научной проблемы, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335) и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена крупная научная проблема, имеющая существенное значение для развития физической химии. Автор диссертационной работы, Козадеров Олег Александрович, достоин присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании коллоквиума Лаборатории строения поверхностных слоёв ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук» 16 ноября 2016 г., протокол № 5.

Отзыв составил:

Фамилия, имя, отчество: Гамбург Юлий Давидович

Ученая степень: доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия)

Учёное звание: профессор

Место работы: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Лаборатория строения поверхностных слоев

Должность: ведущий научный сотрудник

Сайт организации: <http://www.phyche.ac.ru>

Электронная почта: gamb@list.ru

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Телефон: +7 (495) 955-46-01

Зав. лабораторией, к. х. н. Ю. Д. Гамбург

Ведущий научный сотрудник
лаборатории строения поверхностных слоёв
доктор химических наук, профессор

Ю. Д. Гамбург

Подпись Ю. Д. Гамбурга заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ, к. х. н.

Варшавская И. Г.

