

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Козадерова Олега Александровича на тему: «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов», представленный на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность работы.

Работа Козадерова О.А. посвящена изучению процессов электрохимического селективного растворения компонентов из гомогенных металлических сплавов. Селективное растворение компонентов из гомогенных металлических сплавов обычно осложнены фазовыми переходами на границе электрод-раствор, явлениями диффузии компонента из твердой фазы к его поверхности, шероховатостью поверхности, а самое неприятное, изменением этой величины в процессе растворения сплава, и рядом других процессов. Необходимость изучения таких процессов связана с технологией синтеза высокоразвитых микро- и нанопористых катализаторов и процессами коррозии сплавов. Внимание к физико-химическим аспектам и особенностям селективного растворения сплавов обусловлено постоянным расширением областей применения модифицированных сплавов в электрокатализе, электрохимической энергоконверсии и аккумулировании энергии, гальванотехнике, изготовлении сенсорных устройств. В последние годы появились работы, позволяющие использовать селективное растворение компонента сплава в аналитической химии элементов, не имеющих собственных пиков электроокисления. Сочетание процессов селективного растворения компонента сплава и фазовые переходы в новых структурах сплава после селективного растворения одного из компонентов сплава представляет самостоятельный научный интерес для материаловедения. Такие исследования имеют большую научную и практическую ценность и потому актуальны.

Целью диссертационной работы Козадерова О.А. было выявить и детализировать общие физико-химические закономерности 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.

Решая поставленную задачу диссертант использовал оригинальные теоретические исследования, результаты которых проверил, исследуя селективное электроокисление компонентов из ряда гомогенных бинарных сплавов.

В процессе исследований диссертантом установлено, что формирование наноили 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. Если же электроокисление происходит в окрестности критического потенциала, то кинетика избирательного растворения гомогенных металлических систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd в значительной мере осложнена диффузионным массопереносом компонентов в твердой фазе сплава.

Особо ценным в этой работе является то, что диссертантом предложен оригинальный метод установления кинетики фазовых превращений электроположительного компонента при закритических условиях селективного растворения бинарного гомогенного сплава. Установлено, 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.

Работу Козадерова О.А. отличает глубокая теоретическая проработка изученных процессов и оригинальность проведенных экспериментальных исследований. Полученные в работе результаты теоретических и экспериментальных исследований имеют большую научную новизну и практическую значимость.

За результатами научных исследований, проведенных Козадеровым О.А., я давно наблюдаю, знакомясь с оригинальными публикациями диссертанта. Важным, нужным и правильным в работе диссертанта считаю вывод, показывающий, что действие основных эффектов селективного растворения гомогенного бинарного сплава (исходной шероховатости поверхности, поверхностной сегрегации компонентов сплава, релаксации вакансионной подсистемы, смещения границы раздела сплав/раствор) является мультипликативным. Как установил диссертант, действие этих факторов можно скорректировать множителем в параболическом уравнении хронограммы потенциостатического, гальваностатического и потенциодинамического

режима электролиза. При этом эффекты равновесной поверхностной сегрегации и смещения межфазной границы в ходе селективного растворения являются концентрационно-зависимыми, но линейными, так как не нарушают классические критерии диагностики нестационарного диффузионно-контролируемого процесса. Нелинейность эффектов исходной шероховатости электрода и релаксации дефектности поверхностного слоя, проявляющаяся в искривлении критериальных диффузионно-кинетических зависимостей, существенно затрудняет поиск базовых характеристик массопереноса.

Таким образом, в автореферате диссертационной работы Козадерова О.А. выявлены и детализированы общие физико-химические закономерности формирования и развития неравновесного поверхностного слоя на границе раздела твердых гомогенных металлических фаз с внешней средой, обусловленных одновременным протеканием и кинетическим взаимодействием нестационарных процессов диффузионного переноса, поверхностных фазовых превращений, а также нарастающими изменениями в морфологии исходно шероховатой межфазной поверхности.

По данным, приведенным в автореферате хотелось бы сделать одно замечание:

- нельзя считать общим заключение диссертанта, что, «независимо от типа и характера распределения неровностей (фрактальный, нефрактальный, гармонический, случайный), при определенном соотношении их размера, фактора шероховатости и диффузионной подвижности атомов, параболическая зависимость диффузионного потока от времени линеаризуется». Диссертанту стоило бы указать, для каких случаев электроокисления сплава это возможно.

Заключение.

Работа относится к разделу химии 02.00.04 – физическая химия и имеет большое прикладное значение. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, экспериментально доказаны. Основные научные результаты диссертации опубликованы в ряде монографий, оригинальных статьях в отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, обсуждены на российских и международных симпозиумах.

На основе изучения автореферата диссертации «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов» можно заключить, что диссертационная работа

Козадерова Олега Александровича является большим по объему, рационально спланированным и завершенным научным исследованием, научная новизна и ценность которого не вызывает сомнений.

Работа «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Козадеров Олег Александрович заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор кафедры физической
и аналитической химии Института природных ресурсов

Национального исследовательского Томского

политехнического университета

Колпакова Нина Александровна

634050, г. Томск, Ленина, 30.

nak@tpu.ru

контактный телефон: 8 (3822)56 16 40

«ЗАВЕРЯЮ»

Ученый секретарь Национального

исследовательского Томского

политехнического университета

7.11.2016



Ананьева О.А.