

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Долматова Владимира Сергеевича «Электрохимические процессы при синтезе карбида тантала, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом и карбида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Диссертация посвящена исследованию процессов, протекающих при электрохимическом нанесении покрытий различных материалов карбидами тантала, молибдена и кремния в расплавах солей, а также изучению свойств карбидных покрытий.

Актуальность темы не вызывает сомнений. В различных отраслях науки и техники востребованы композиционные материалы, обладающие уникальными потребительскими свойствами. Среди таких материалов можно выделить керамические покрытия на основе монокарбида кремния и карбидов тугоплавких металлов. Перспективными методами получения порошков и покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния являются электрохимический синтез и бестоковый перенос в солевых расплавах. Для разработки электрохимических методов нанесения карбидных покрытий на различные материалы необходима информация об электродных процессах и химических реакциях, протекающих в солевых расплавах. Имеющиеся в литературе сведения являются недостаточными.

Актуальность и важность работы подтверждена включением ее в число проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований, а также грантами Президиума РАН и Отделения химии и наук о материалах. Тематика включена в планы Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН и находится в соответствии с «Программой фундаментальных исследований РАН «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы».

Цель диссертационной работы – «установление закономерностей протекания электрохимических процессов синтеза карбидов тантала и кремния, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом в солевых расплавах, а также определение перспектив дальнейшего практического применения таких покрытий».

Для достижения поставленной цели соискатель использовал широкий комплекс хорошо себя зарекомендовавших различных методов исследований: электрохимические методы (ЛВА, ЦВА, потенциостатический и гальваностатический электролиз, импеданс-спектроскопия), микронзондовый анализ (рентгеновский и химический), фазовый рентгеновский анализ, цифровая сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, газовая хроматография, масс-спектрометрия ИСП с лазерной абляцией, гравиметрический метод изучения скорости коррозии в статических условиях. Многочисленные методы исследований, выполненные с использованием современной аппаратуры позволили получить новые научные данные, **достоверность** которых **сомнений не вызывает**. При интерпретации результатов электрохимических исследований галогенидных расплавов существенную роль играет тщательность приготовления фонового электролита и электрохимически активных добавок, а также качество инертной атмосферы. К этой важной составляющей электрохимических экспериментов претензий нет.

Перспективными способами получения покрытий конструкционных и др. материалов карбидами кремния, карбидами тантала, двойными карбидами молибдена с никелем и молибдена с кобальтом являются электролиз или бестоковое осаждение в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих карбонат-ионы. Для разработки методов нанесения карбида тантала на поверхность различных материалов соискатель изучил электрохимическое поведение фторидных и оксифторидных комплексов тантала в эквимольном расплаве NaCl-KCl, определил условия совместного

существования фторидных комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых образуются карбиды состава TaC.

Получены коррозионностойкие, хорошо сцепленные с основой покрытия TaC на конструкционных (Ст.3, Ст.45) и инструментальных сталях (У9, У10), а также на углеродных волокнах Карбопон В-22. Определены коррозионная стойкость, микротвердость, коэффициенты трения и скольжения танталовых покрытий на сталях. Производственные испытания ножей из Ст.3, покрытых TaC, показали более чем двукратный срок их эксплуатации при измельчении резиновых автомобильных покрышек. Примерно такое же увеличение срока службы продемонстрировали и подшипники насосов с покрытием TaC для перекачки агрессивных жидкостей в нефтепромысле. Установлено, что в концентрированных кислотах стойкость изделий с покрытиями возрастает на один-два порядка по сравнению с коррозионной стойкостью изделий без покрытий. Также показано, что углеродные волокна с нанесенными на них покрытиями карбида тантала могут быть использованы в технике и технологиях.

Двойные карбиды молибдена с никелем и кобальтом, а также полукарбиды молибдена, промотированные никелем или кобальтом обладают высокой каталитической активностью. Они могут использоваться для снижения содержания монооксида углерода в топливных элементах с использованием реакции паровой конверсии CO.

Соискатель рассмотрел два варианта синтеза сплавов молибдена и никеля (кобальта): электролиз с растворимым металлическим анодом и бестоковый перенос в системах NaCl-KCl-NiCl₂(CoCl₂)-Ni(Co). Дальнейшее карбидизирование полученных сплавов автор осуществлял в хлоридно-карбонатном расплаве NaCl-KCl-Li₂CO₃ в различных условиях (варьировались температура и время синтеза). Анализ циклических вольтамперограмм позволил Долматову В.С. объяснить механизм образования карбидов молибдена Mo₂C и MoC, а также двойных карбидов молибдена с никелем (кобальтом). Им установлен фазовый состав продуктов

карбидизирования сплавов Mo-Ni(Co); доказано, что поверхность карбидизированных сплавов Mo-Co является более развитой по сравнению с карбидизированными сплавами Mo-Ni.

Изучение каталитической активности синтезированных карбидов молибдена, промотированных никелем, показало, что конверсия CO₂ в обратной реакции паровой конверсии на порядок выше, чем просто на карбиде молибдена. Соискатель справедливо предполагает, что с большой долей вероятности, синтезированные им покрытиями будут и активными катализаторами для прямой реакции паровой конверсии CO.

Монокарбид SiC используется в различных областях техники (абразив, полупроводник, светодиодный материал и др.). Синтез SiC электрохимическими методами в солевых расплавах, например NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆-Li₂CO₃, является одним из перспективных методов его получения. Долматовым В.С. подробно изучены процессы, протекающие в хлоридно-фторидном расплаве, содержащем K₂SiF₆. Это позволило обеспечить рациональный подход к синтезу SiC. Важным результатом выполненных исследований является демонстрация возможности получения кремния высокой чистоты методом электрорафинирования, содержащего примесей на два порядка меньше, чем их находится в исходном анодном материале. Соискателем установлены условия совместного существования в расплаве фторидных комплексов кремния и карбонат-ионов, при которых может быть осуществлен электрохимический синтез карбида кремния, и определены условия получения на стальных изделиях покрытий из SiC толщиной до 0,5 мм методом бестокового переноса. Установлены режимы электролиза, приводящие к образованию наногл кремния. Попутно им был достаточно убедительно обоснован двухстадийный механизм восстановления комплексов SiF₆²⁻ до Si(0) в расплаве NaCl-KCl-NaF(10мас.%)⁻K₂SiF₆ с переносом двух электронов на каждой стадии. Первая стадия является обратимой в широком интервале скоростей развертки потенциала, но при скоростях развертки менее 0,5 В/с осложнена реакцией

диспропорционирования. Вторая стадия разряда комплексов Si(II) до скоростей развертки 2 В/с является квазиобратимой, а при большей скорости становится необратимой.

Научная новизна рецензируемой диссертационной работы. Автором впервые:

1. Установлены закономерности протекания катодных процессов в солевых расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащих соединения K_2TaF_7 или K_2SiF_6 в присутствии карбонат-ионов. Показано, что на электродные реакции и состав катодных продуктов оказывают влияние предшествующие химические реакции. Изучение поведения оксифторидных комплексов тантала в расплавах NaCl-KCl в присутствии источника ионов кислорода показало, что триоксифторидные комплексы, в отличие от моно- и диоксифторидных, являются электрохимически неактивными.

2. Определены коэффициенты диффузии комплексов Ta(V) и Si(IV) в изученных солевых расплавах.

3. Установлен двухстадийный механизм электровосстановления комплексов Si(IV) в расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) - K_2SiF_6 с переносом двух электронов на каждой стадии. Доказано, что стадия перезаряда Si(IV) до Si(II) осложнена последующей реакцией диспропорционирования.

4. Научно обоснованы условия (концентрационный и временной интервал) синтеза покрытий из карбидов тугоплавких металлов и кремния в галогенидно-карбонатных расплавах с помощью электролиза и методом бестокового переноса.

5. Разработаны научные основы процесса двухстадийного синтеза двойных карбидов молибдена и никеля (кобальта), карбидов молибдена, промотированных никелем (кобальтом): получение сплавов MoNi(Co) электролизом или бестоковым переносом в солевых расплавах с дальнейшим карбидизированием сплавов в галогенидно-карбонатных расплавах.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

– покрытия карбида тантала на сталях различных марок и углеродных волокнах Карбопон В-22, полученные методом бестокового переноса, позволяют увеличить срок эксплуатации изделий при работе в агрессивных средах, высокой температуре и абразивном износе. Так покрытия карбида тантала на подшипниках насосов для перекачки агрессивных жидкостей, увеличивают их срок службы, по крайней мере, в 2 раза. Покрытия карбида тантала на ножах из Ст.3 для резки резины увеличивают срок эксплуатации инструмента в 2,5 раза;

– синтезированные двойные карбиды молибдена и никеля (кобальта) могут являться перспективными катализаторами для реакции паровой конверсии монооксида углерода;

– наноиголы кремния, синтезированные в хлоридно-фторидном солевом расплаве в режиме потенциостатического электролиза, могут быть использованы для армирования различных композиционных материалов.

Общая оценка диссертации

Восприятие большого экспериментального объема материала в работе облегчается четким структурированием. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, главы, описывающей аппаратуру и методики исследования и трех экспериментальных глав одинаковых по тематической ориентации, но разных по объектам исследования, выводов и приложений. Материал работы изложен на 134 страницах, включает 34 рисунка, 9 таблиц, 3 приложения. Библиографический список содержит 161 наименование. Работа хорошо апробирована, о чем свидетельствует участие автора в работе российских и международных конференциях. В выводах представлены основные результаты, доказывающие достижение поставленной цели.

Список используемой литературы является достаточно полным, охватывает все аспекты работы и содержит наиболее важные источники, необходимые для объективного выбора направлений исследований и

корректной интерпретации результатов. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

Диссертация написана хорошим научным языком. Материалы диссертации аккуратно оформлены и хорошо проиллюстрированы. Постановка задач аргументирована. Полученные результаты вносят существенный вклад, как в понимание представлений об электродных процессах в солевых расплавах соединений тугоплавких металлов и кремния, так и в создание перспективных технологических решений получения карбидных покрытий электрохимическими методами. На основании проведенных исследований могут быть определены условия получения покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния, даны практические рекомендации по их реализации.

Отличительной особенностью рецензируемой работы следует отметить то, что в ней проводится четкая корреляция между составом комплексных ионов и характеристиками электрохимических процессов, в которых они участвуют. Найдена причинно-следственная связь между химическими процессами, отражающими особенности изучаемых объектов, и их электрохимическим поведением. Это является ключом к пониманию природы изучаемых объектов и выбору условий при реализации тех или иных технических решений. Несмотря на сложность изучаемых объектов, работа выполнена на высоком научном и методологическом уровне.

Вопросы и замечания:

1. В системах Ta-C, Mo-C существуют соединения M_2C и MC ($M=Ta, Mo$), в отличие от Si-C, где обнаружено только монокарбид SiC. Почему полукарбид Ta_2C не обнаруживается в составе покрытий?
2. На диаграмме состояния сплавов Mo-Ni (J. Phase Equilibria, 12(6), 1991) обнаружены интерметаллиды состава NiMo, Ni_3Mo , Ni_4Mo . Диаграмма состояния сплавов Mo-Co (справочник Массальского) построена по термодинамическим данным; соединения Co_3Mo в ней не обнаружено. В диссертации же на с.66 автор ссылается на собственную работу (107.

Dolmatov, V.S. Electrochemical synthesis of double molybdenum-cobalt carbides / V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov // 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, 5-9 June, 2011. – Trondheim, Norway. – P.43) при идентификации интерметаллида Co_3Mo . Как это следует понимать?

3. Почему исследована обратная реакция конверсии CO_2 , а не прямая?
4. Соискатель критикует Л.П. Полякову (с.30-31 диссертации) за то, что при определении состава комплексных ионов электролита в результате охлаждения солевого плава может изменяться состав расплава, но сам использует этот прием.
5. Применение концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 при коррозионных испытаниях малооправданно, т.к. они пассивируют сталь, поэтому их транспортируют в железных цистернах.
6. Волна R3 на рис. 5.8 диссертации может быть обнаружена, вероятно, только при богатом воображении.
7. На с. 49 неправильно обозначена единица давления (Мпа?).
8. Рис. 1.1 и 1.2 в диссертации перепутаны местами.
9. Название диссертации несколько шире ее фактического содержания, т.к. по своей сути она посвящена карбидным покрытиям, а не синтезу карбидов как таковых.

Тем не менее, отмеченные замечания не являются принципиальными и не снижают значимости полученных результатов и общей положительной оценки диссертации.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертации полностью отражены в 42 публикациях, из них 3 статьи опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК и представленных в базах цитирования РИНЦ; 1 статья – в журнале, представленном в базах цитирования *Scopus* и *Web of Science*; 3 статьи – в других изданиях; одной главе в книге, а также в материалах авторитетных международных и всероссийских научных конференций.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений и выводов

Широкий спектр использованных взаимодополняющих методов исследований, большой объем экспериментального материала и критическое сравнение полученных результатов с известными результатами других авторов подтверждают надежность полученных данных. Выводы и основные положения диссертации достоверны и обоснованы.

Общее заключение

Диссертационная работа Долматова Владимира Сергеевича «Электрохимические процессы при синтезе карбида тантала, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом и карбида кремния» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по электрохимическому нанесению покрытий конструкционных материалов карбидами тугоплавких металлов, имеющей существенное значение для развития электрохимии расплавов. Диссертация полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции Постановлений Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, от 21.04.2016 № 335), а ее автор, В.С. Долматов, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент, профессор,
доктор химических наук, профессор
кафедры редких металлов и
наноматериалов ФГАОУ ВО «УрФУ
имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина»,
Физико-технологический институт.
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 21;
тел.: +7(343) 375-47-41
e-mail: leonid.iamshchikov@urfu.ru

Ямщиков Леонид Фёдорович



25.05.2016 г.

Подпись Ямщикова Л.Ф. удостоверено:
Ученый секретарь УрФУ

В.А. Морозова

