

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертацію

ГАПОН ЮЛІАНИ КОСТЯНТИНІВНИ

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ТЕРНАРНМИ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ

З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

що подана на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Актуальність теми роботи

Дисертаційна робота Гапон Ю.К. присвячена вирішенню актуальної наукової та прикладної задачі – розробці теоретичних та прикладних основ електрохімічного осадження сплавів кобальту, легованого тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом та молібденом. Такі сплави знайшли застосування в мікроелектроніці, машинобудуванні, аерокосмічній галузі і ракетобудуванні, хімічній промисловості та природоохоронних технологіях.

Нанесення покриттів чистими молібденом і вольфрамом з водних електролітів пов'язано з великими труднощами через низьку перенапругу виділення водню та їх схильність до катодної пасивації, але можна наносити сплави співосадженням з металами підгрупи заліза. На сьогодні відомі технології електрохімічного нанесення подвійних сплавів, а питання електролітичного отримання тернарних сплавів кобальту з молібденом і вольфрамом, яким притаманний синергетичний ефект, вимагає подальшого дослідження.

Таким чином, створення наукових основ технології гальванохімічного нанесення функціональних покриттів тернарними сплавами кобальт-молібден-вольфрам з високими фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками є актуальною науково-практичною задачею, розв'язання якої покладено в основу дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії НТУ“ХПІ” в межах

держбюджетних тем НДР України: „Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурних покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій” (ДР № 0110U001244), „Розробка інноваційних технологій функціональних наноматеріалів для підвищення ресурсу, корозійного і механічного опору та відновлення металевих виробів” (ДР №0115U000532), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їхня достовірність.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації є високою. Вона базується на аналізі літературних даних з розглянутої проблеми, грамотній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, критичному аналізу отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників.

У роботі кінетичні параметри процесів сплавотворення визначали методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА) на потенціостаті ПІ-50-1.1, оснащеному платою для автоматичної реєстрації даних та спеціально розробленою програмою оцифрування результатів вимірювань і програматором ПР-8. Хімічний склад та морфологію покриттів аналізували за допомогою рентгенофлуоресцентного та мікрорентгеноспектрального методів, структуру покриттів встановлювали за даними рентгенофазового аналізу. Розмір зерен та асоціатів, а також ступінь розвинення поверхні досліджували методом атомно-силової зондової мікроскопії. Вимірювання розсіювальної здатності електролітів здійснювали в комірці Хулла, вихід за струмом визначали гравіметрично. Корозійну стійкість синтезованих матеріалів встановлювали методом поляризаційного опору за результатами реєстрації анодних і катодних вольтамперограм. Каталітичну активність матеріалів тестували в модельній реакції електролітичного виділення водню. Макро- і мікротвердість покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам, а також матеріалу підкладки (Ст.3) визначали методом вдавлювання алмазної піраміди на твердомірі ПМТ-3.

Наукова новизна результатів дисертації.

Вперше встановлено:

– склад і константи нестійкості моно- і білігандних комплексних сполук в системі $\text{Co(II)} - \text{WO}_4^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$ за сталого значення іонної сили розчину ($I_c = 1$), що склало основою розробки полілігандних електролітів для електроосадження сплаву Co-Mo-W ;

– обґрунтовано використання полілігандних електролітів (амонійно-цитратного та цитратно-дифосфатного), з яких при співвідношенні концентрацій сплавоутворюючих компонентів $\text{Co}^{2+}/(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-})=1:1$ і лігандів $\text{Cit}^{3-}/\text{NH}_4\text{Cl}=1:1$ або $\text{Cit}^{3-}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:2$ синтезують потрібний сплав Co-Mo-W з діапазоном вмісту тугоплавких металів 20-55 мас. %;

– на підставі комплексу кінетичних критеріїв обґрунтовано механізм катодного осаження тернарного сплаву Co-Mo-W , як сукупності спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів водню, які для цитратно-дифосфатного і амонійно-цитратного електролітів надано узагальненими кінетичними схемами.

– запропоновано модифікування сплаву Co-Mo-W вуглецевими нанорозмірними частинками (ВНЧ) для підвищення корозійної стійкості та мікротвердості;

– доведено нададитивне зростання каталітичної активності сплаву Co-Mo-W в порівнянні зі сплавоутворюючими компонентами та платиною в модельній реакції електролітичного виділення водню ($\lg j_{\text{H}}^0 (\text{Co}_{71}\text{Mo}_{16}\text{W}_{13}) = - 3,35$, $\lg j_{\text{H}}^0 (\text{Pt}) = - 3,3$) за рахунок прояву синергетичного ефекту;

– покриття сплавом Co-Mo-W при вмісті тугоплавких металів (вольфраму 4,6–14,5 мас.%, молібдену 14,1–34,3 мас.%) проявляють високий рівень мікротвердості за Вікерсом 450–1100 MN/m^2 , обумовлений включенням до складу покриттів карбідів тугоплавких металів.

Знайшли подальший розвиток уявлення про закономірності електроосадження покриттів кобальту з вольфрамом та молібденом в сплав, за

яким однією із стадій процесу є хімічне відновлення проміжних оксидів тугоплавких металів ад-атомами водню, накопиченню яких сприяє сповільнена рекомбінація на металах підгрупи заліза при високих густинах струму.

Характеристика дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 168 сторінок; з них 71 рисунок і 30 таблиць по тексту; список використаних джерел інформації становить 162 найменування на 20 сторінках; 3 додатки на 13 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання наукового дослідження, показано зв'язок проведених досліджень з державними науковими програмами, висвітлено наукову та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, а також надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено комплексному критичному аналізу науково-технічної інформації щодо фізико-хімічних та механічних властивостей і галузей застосування покриттів сплавами кобальту з тугоплавкими металами, складу електролітів та режимів синтезу багатокомпонентних покриттів на основі кобальта, особливостей спільного осадження в сплав з молібденом та вольфрамом. Відзначено доцільність використання полілігандних комплексних електролітів для синтезу багатокомпонентних сплавів кобальту в присутності оксоаніонів молібдену і вольфраму. На підставі аналізу наведених матеріалів сформульовано мету та задачі дослідження – створення гальванохімічної технології функціональних покриттів тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами з підвищеним рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик та обґрунтовано напрямки їх вирішення.

У **другому розділі** описано використані матеріали робочих електродів, складу розчинів електролітів та модельні середовища, методику проведення

експериментальних досліджень, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури та похибок вимірювання.

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень з визначення складу та констант нестійкості моно- і білігандних комплексів кобальту (II) та кінетики катодних реакцій гальванохімічного співосадження кобальту, молібдену та вольфраму в сплав. Обґрунтування раціонального складу електролітів та режимів електролізу проведено на підставі аналізу кінетичних параметрів процесу (стаціонарного потенціалу, потенціалу піку, струму і потенціалу напівпіку, струму піку та їх залежності від концентрації компонентів і швидкості сканування потенціалу, а також ефективного числа електронів і порядків реакції) та сукупності кінетичних критеріїв (Семерано, концентраційного та ін.).

Встановлено, що в системі Co^{2+} -Cit в присутності фонового розчину 1М Na_2SO_4 лімітуючою стадією процесу є приєднання 2-х електронів, а дисоціація комплексних іонів відбувається оборотно. Виділення сплаву відбувається зі змішаного комплексу кобальту з цитрат- і вольфрамат (молібдат)-іонами складу $[\text{CoCitMO}_4]^{3-}$, де $M = \text{Mo}$ та W . Введення додаткового ліганду ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ або NH_4^+) не змінює механізм процесу, а лише зменшує граничну густину струму і пік перероджується в хвилю. При співвідношенні $c(\text{MO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \leq 0,5$ сповільненими є стадії переносу заряду та подальша хімічна реакція за участю ад-атомів водню, а зростання $c(\text{MO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \geq 0,5$ призводить до посилення впливу адсорбції.

На підставі комплексу кінетичних критеріїв обґрунтовано механізм катодного осадження тернарного сплаву Co-Mo-W , як сукупності спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів різної стійкості та ад-атомів водню, які для амонійно-цитратного та цитратно-дифосфатного електролітів надано узагальненими кінетичними схемами процесу осадження.

Четвертий розділ містить результати експериментальних досліджень впливу концентрації сплавоутворюючих компонентів і лігандів, рН

електролітів, матеріалу аноду та режимів електроосадження на склад сплаву, морфологію поверхні, якість покриттів та обґрунтування технологічного процесу синтезу потрібних сплавів Co–Mo–W.

Доведено, що для підвищення стабільності амонійно-цитратного електроліту та подовження терміну його працездатності діапазон рН необхідно підтримувати на рівні 5-8. Для підвищення функціональних властивостей сплаву Co–Mo–W доцільно його модифікувати вуглецевими нанорозмірними частинками (ВНЧ).

Електроосадження сплаву кобальт-молібден-вольфрам з цитратно-дифосфатного електроліту доцільно проводити з використанням імпульсного режиму електролізу при амплітуді катодної густини струму 4-12,5 А/дм², тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с, тривалості паузи $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с.

Співвідношення тривалості імпульсу і паузи змінювали залежно від вимог, які висувалися до складу та структури покриттів та їх призначення. Було показано, що збільшення катодної густини струму призводить до збільшення вмісту вольфраму в сплаві. На основі досліджень щодо встановлення раціонального складу електролітів і режимів електролізу була розроблена технологічна схема процесу осадження покриттів сплавом кобальт–молібден–вольфрам.

У п'ятому розділі представлено результати експериментальних досліджень властивостей синтезованих сплавів. Були оцінені корозійна стійкість, каталітична активність, мікротвердість покриттів Co–Mo–W (МН/м²) залежно від співвідношення компонентів в потрібному сплаві. Показано, що в кислому середовищі швидкість корозії сплава Co–Mo–W знижується з 0,076 до 0,001 мм/рік із зростанням загального вмісту тугоплавких металів в покритті від 18,8 до 55 мас. % .

Каталітичну активність покриттів сплавом Co–Mo–W тестували в модельній реакції електролітичного виділення водню. Найбільш високі значення густини струму обміну отримані в кислому середовищі (рН =3). Для

покриттів складу $\omega(\text{Mo+W}) \sim 30$ мас. % значення j_{H}^0 навіть дещо перевищують рівень платиного електрода.

Мікротвердість покриттів Co–Mo–W (MN/m^2) залежно від співвідношення компонентів в потрібному сплаві становить 450-1100, що дає можливість рекомендувати покриття сплавом Co–Mo–W для зміцнення сталевих деталей Мікротвердість окремих сплавоутворюючих металів багато менша: $Hv(\text{Co}) = 130$, $Hv(\text{W}) = 350$, $Hv(\text{Mo}) = 150$.

Значимість отриманих результатів для науки та практичного використання.

Практичне значення одержаних результатів для електрохімічної галузі полягає в синтезі покриттів тернарним сплавом Co–Mo–W, які підвищують фізико-хімічні та механічні характеристики виробів машинобудування, що працюють при високих температурах або в агресивних середовищах. Ефективність розробленої технології гальванохімічного синтезу функціональних покриттів сплавом кобальту з тугоплавкими металами захищено 1 патентом України на винахід № 112040 і 4 патентами України на корисні моделі № 80448, № 81121, № 104439, № 105796 та доведено позитивними результатами дослідно-промислових випробувань у АТ «Харківський тракторний завод» (м. Харків). Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ «ХП» при підготовці бакалаврів напряму «Хімічні технології та інженерія».

Разом з тим по дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. На стор.32 описаний потрібний сплав Fe-Mo-W. Кількість металів в сплаві приведено в табл.1.9. Причому вміст металу в сплаві вказується тільки для заліза і молібдену, в мг/см^2 (?). По тексту можна також знайти вміст і кобальту - але в процентах. Чому не в одних одиницях?
2. На стор. 33 зазначено, що «импульсний електроліз більш економічний з позиції витрати осаджуваного металу». Чи треба це розуміти, як зменшення кількості металу для отримання покриття заданої товщини?

3. На стор.59 одним і тим же символом δ позначені і маса, і товщини покриття. Треба було ввести інше позначення, наприклад «m».
4. У таблиці 3.2. склади лігандів не відповідають комплексам (стор.64).
5. Трьох точок для побудови залежності (рис.4.3, стор. 100) і (рис.4.11 стор.107) недостатньо.
6. На рис.4.7. (стор 103) криві зміни вмісту молібдену і вольфраму в сплаві не позначені.
7. Важко погодитися з твердженням, що зміст вольфраму в сплаві не залежить від загальної концентрації компонентів в електроліті (стор.110). Як впливає з таблиці 4.5 (стор.109), зміст молібдену змінюється від 1,5% до 5,2%, тобто, в 3,5 рази.
8. Багато питань викликає розділ 4.3, стор 116. Вказується, що для нанесення сплаву на внутрішню поверхню труби використовувалися щільності постійної струму 0,5-1,5 А/дм² і сталевий анод. При цьому в розділі 4.2.1. склад і властивості покриття з цитратно-дифосфатного електроліту вивчалися при щільності струму 4А/дм², а як аноди рекомендувалися кобальт або вольфрам, а не залізо. Низькі щільності струму рекомендовані на підставі дослідження розсіюючої здатності. Але якщо достатню РЗ можна отримати тільки при 0,5-1,5 А/дм², то чому не наводиться склад сплаву при даних щільностях струму? Або навщо рекомендувати умови електролізу, при яких покриття осаджується окремими ділянками? Незрозуміло також, чому для нанесення покриття сплавом з заданими характеристиками на внутрішню поверхню труби щільність струму повинна бути меншою, ніж на зовнішню поверхню? (Стор.118). Схема циркуляції електроліту, яка використовується при осадженні сплаву в трубі і описана по тексту, на рис.4.22 не відображена. Треба було зробити зрозуміліший малюнок; у наведеному варіанті він нічого не пояснює.
9. На рис. 4.24 (стор.120) пропонується концентрація електроліту від 15 до 200 моль/дм³.
10. У висновках на стор.121 вказується, що для цитратно-амонійного

електроліту покриття осаджують в діапазоні 2-6 А/дм². У той же час на стор.104 відзначається, що для цього електроліту осадження проводилося при щільності струму 4-12,5 А/дм², а при «густині струму, меншій за 4А/дм² ефективність осадження зменшується». Так яку густину струму Ви пропонуєте?

11. Не зрозуміло пояснення ходу кривих 2 і 3 рис.5.4. Вказується, що при підвищенні вмісту тугоплавких компонентів в сплаві збільшується вміст кобальту, який пасивується в лужних середовищах. Якщо збільшується вміст кобальту, то зміст молібдену і вольфраму може тільки зменшуватися. В іншому випадку ваше пояснення не має сенсу.
12. На стор. 131 зазначається, що сплавом Co-Mo-W рекомендується покривати деталі з Ст3 для додання їм більшої міцності. Однак Ст3 відноситься до маловуглецевої сталі з гарантованими механічними властивостями і межею міцності всього від 200 до 300 МПа. Є більш тверді вуглецеві сталі, або сталі, що зазнали загартування, проте технологія нанесення покриттів на такі сталі вами не розглядалася.
13. У висновку 5.3.1. вказано, що діапазон зміни глибинного показника корозії від 0,001 до 0,01 мм/рік відповідає вмісту тугоплавких компонентів 30% . Але діапазн показників повинен відповідати і якомусь діапазону вмісту (Mo+W)) с двома межами.

Висновки.

Дисертація є завершеною працею, яка містить науково обґрунтовані результати щодо вирішення важливої науково-прикладної задачі – розробці теоретичних та прикладних основ електрохімічного осадження сплавів кобальту, легованого тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом та молібденом.

Беручи до уваги актуальність обраної теми, новизну і практичне значення отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в роботі, слід вважати, що дисертація ГАПОН

Юліани Костянтинівни «ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ТЕРНАРНІМИ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ» повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11 і 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, відповідає паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Завідувач кафедри електрохімічних та
природоохоронних технологій
Державного вищого навчального закладу
“Український державний хіміко-технологічний
університет”
доктор технічних наук, професор

В.Г. Нефедов

Піпис В.Г.Нефедова **З А С В І Д Ч У Ю**

Вчений секретар,
канд. хім. наук, доцент



О.В.Охтіна