

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Сьомкіної Олени Володимирівни**

«Удосконалення електрохімічного осадження функціональних  
покрить міддю на сплави заліза та алюмінію»,

яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук  
за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

### **Актуальність теми дисертаційної роботи**

У багатьох галузях електротехнічної, електронної промисловості та приладобудуванні для підвищення електро- і теплопровідності, полегшення пайки й надання інших функціональних властивостей використовують мідь.

В даний час при нанесенні електропокрив міддю застосовуються електроліти, які містять небезпечні речовини, можуть забруднювати навколишнє середовище. Кожний із існуючих електролітів, при застосуванні для електронегативних металів-основ, має одночасно із перевагами ряд недоліків, які ускладнюють їх використання. Крім того, дослідження не систематизовані, часто наведені для різних умов, що заважає їх порівнянню та застосуванню на практиці.

С точки зору екологічної безпеки, отримання дрібнодисперсних покривів із міцною адгезією до матеріалу деталі, перспективними є розчини на основі органічних кислот, зокрема, тартратної кислоти або її солей. Таким чином, удосконалення електрохімічної технології нанесення функціональних покривів міддю на електронегативну основу – сплави заліза та алюмінію з тартратних електролітів є актуальним науково-практичним завданням, яке визначило напрямок досліджень цієї дисертації.

Актуальність теми та вагомість результатів дисертації підтверджується тим, що вона виконувалась у межах науково-дослідної тематики кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» відповідно до держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України «Створення модифікованих матеріалів для ефективного електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла» (ДР № 0115U000535), «Функціональні матеріали в екологічно безпечних електрохімічних процесах відновлювальної енергетики та машинобудування для об'єктів подвійного призначення» (ДР № 0117U004886), де здобувач приймала участь у виконанні окремих етапів.

## **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі**

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертаційній роботі, забезпечена ретельним аналізом існуючого стану наукових досліджень в теорії та практиці електрохімічного нанесення міді на електронегативні основи та вивченням процесу попереднього анодування сплавів алюмінію з точки зору його подальшого міднення.

Автором проведено широкий комплекс досліджень та виконано глибокий аналіз результатів, отриманих різними, незалежними методами, які забезпечують високий ступінь обґрунтування наукових висновків та практичних рекомендацій, які були реалізовані у вигляді карт технологічного процесу.

Основні наукові положення і висновки, наведені у тексті дисертації та автореферату добре обґрунтовані та підтверджені відповідними результатами теоретичних та експериментальних досліджень, які добре узгоджені між собою.

Вважаю, що обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, запропонованих автором не викликає сумнівів.

### **Достовірність результатів досліджень**

Достовірність результатів досліджень, поданих в дисертації, забезпечена грамотною, кваліфікованою постановкою задач.

Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням широкого комплексу незалежних сучасних методів досліджень (фізико-хімічними, фізичними та електрохімічними), відповідністю отриманих експериментальних даних основним положенням теорії електрохімічних процесів.

Дослідні зразки електротехнічного призначення із нанесеними одношаровими і багатшаровими функціональними покриттями з тартратного електроліту успішно пройшли дослідно-промислові випробовування на ДНВП «Об'єднання Комунар» (м. Харків).

### **Наукова новизна одержаних результатів**

На підставі електрохімічних та фізико-хімічних досліджень, а також розвитку сучасних уявлень про закономірності електрохімічного осадження міді визначені кінетичні закономірності катодного та анодного процесів, встановлені причини можливої пасивації мідних анодів. Визначено розподіл координаційних сполук міді в тартратному розчині у широкому інтервалі рН, що дало обґрунтовані підстави для розробки електроліту для осадження мідних покриттів на основи з потенціалом, більш електронегативним за мідь.

Встановлені умови електролізу, за яких значення густини струму контактного обміну незначне, а отримані покриття міді мають надійне зчеплення із сталюю основою.

Обґрунтовано склад електроліту анодування сплавів алюмінію на основі  $(\text{COOH})_2$  та запропоновано зміну напруги анодування від 60 до 20 В, що забезпечує отримання анодованих зразків із високою корозійною стійкістю в інтервалі рН 7,4 – 10,3. Зменшення напруги анодування також сприяє витонченню бар'єрного шару оксиду, що забезпечує підвищення адгезії мідного покриття до основи із сплавів алюмінію.

Доведено позитивний вплив додавання в розчин електроліту міднення домішки фторид-іона на рівномірність та швидкість осадження мідного покриття, та його активуючу дію на анодний процес.

### **Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання**

Наукові положення дисертаційної роботи дають внесок у розвиток теоретичних основ процесу осадження міді з тартратних електролітів на електронегативні основи. Ці положення доповнюють новими результатами щодо узгодження технологічних параметрів і приводять до удосконалення технологічного процесу осадження мідних покриттів із необхідними, заданими функціональними властивостями. Розроблені електроліти є стійкими у часі, екологічно безпечними та простими у застосуванні.

Високу практичну значимість має розробка  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  із анодно сформованим шаром оксидів міді, який проявляє електрокаталітичну активність в реакції відновлення пероксиду водню, і дає можливість заміни коштовних благородних металів.

Розроблено карти технологічних процесів електрохімічного нанесення мідного покриття на основи з вуглецевої сталі та сплавів алюмінію, які можуть бути використані на виробництві, та пройшли апробацію на ДНВП «Об'єднання Комунар» (м. Харків).

На розроблений електроліт міднення та спосіб отримання оксидних плівок алюмінію автором отримано 2 патенти України.

### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації**

Основні положення і результати дисертаційної роботи опубліковано у 35 наукових працях, з них: 10 статей в наукових фахових виданнях України, 3 статті у закордонних фахових виданнях, 1 стаття в електронному періодичному

науковому журналі, 2 патенти України на корисну модель, 19 матеріалів конференцій. Результати роботи пройшли апробацію на міжнародних та українських науково-технічних конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Наукові праці відтворюють основні результати досліджень.

Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації та достатньо повно відображає основні положення роботи.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, показано наукову новизну отриманих результатів і практичне значення роботи, наведено дані про особистий внесок здобувача, публікації та апробацію наукових досліджень. У *першому розділі* наведено комплексний критичний аналіз науково-технічної інформації щодо теми роботи. У *другому розділі* наведено інформацію про використані матеріали робочих електродів, склад розчинів електролітів, методи проведення експериментів і використане устаткування, описано алгоритм обробки експериментальних даних. *Третій розділ* включає результати визначення кінетичних параметрів і механізму розряду іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в тартратному електроліті. Особлива увага приділяється встановленню стадійності відновлення міді із використанням методів циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії. Показано, що введення в тартратний електроліт  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  сульфамінової кислоти або її мідної солі значно гальмує окиснення компонентів електроліту, що впливає на стабільність його складу. Важливе практичне значення має визначення оптимальних параметрів електролізу та складу електроліту для встановлення мінімального значення струму контактного обміну. Ці дані мають важливе значення в електролізі для забезпечення надійної адгезії мідного покриття до матеріалу основи. У *четвертому розділі* розглянуто процеси, що відбуваються при формуванні анодної оксидної плівки на поверхні алюмінію і його сплавів. Отримані оксидні плівки мають захисні властивості та високу корозійну стійкість. Значного руйнування оксидного покриття в електролітах міднення не відбувається. Автором встановлені технологічні параметри отримання таких плівок, а також показано позитивний вплив додавання фторид-іону у електроліт міднення на кінцеві властивості покриттів. Важливо, що ці дані використані при розробці

технології отримання мідних покриттів на сплави алюмінію. В *п'ятому розділі* розглянуто технологічні характеристики електроліту міднення та властивості синтезованих осадів. Базуючись на даних третього та четвертого розділів, обрано оптимальний склад тартратного розчину для осадження покриттів на основу з вуглецевої сталі та сплавів алюмінію. Визначені умови електролізу та вплив на технологічні показники головних факторів – густини струму, температури та стану поверхні. Отримана система  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , на якій був анодно сформований шар оксидів міді, випробувалась у якості електрокаталізатора в реакції відновлення пероксиду водню. При цьому оксид алюмінію має роль носія та забезпечує створення розвиненої мідної поверхні, завдяки чому підвищується чутливість електроду.

### **Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату.**

Дисертація написана грамотно, державною мовою. Представлення матеріалу має логічну структуру, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету. Основний зміст дисертації викладено послідовно від аналізу науково-технічної інформації щодо складу електролітів міднення та оксидування алюмінію, режимів і уявлень про можливі механізми до запропонування технологічних схем одержання функціональних мідних покриттів на електронегативних металах.

Висновки по дисертації відповідають її змісту, в повній мірі висвітлюють основні наукові результати.

Список використаної літератури включає 195 найменувань, які охоплюють сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації за темою роботи.

### **Зауваження по дисертаційній роботі**

1. На рисунку 3.19 наведені поляризаційні криві у координатах різних видів кінетики. Залежності а) у тафелевських координатах та залежність в) у координатах змішаної кінетики однакові. Якщо це не технічна помилка, то чому автором зроблено висновок, що «...найкраща лінеаризація відбувається в координатах змішаної кінетики...», а не електрохімічної ?

2. При дослідженні структури оксидних плівок автор наводить значення загальної площі пор, що складає 12%. Якщо припустити, що на мікрофотографіях поверхні оксидних плівок (рис. 4.13) чорний колір відповідає наявним порам, то візуально спостерігається площа, значно більша за 12 %. Розрахунку цієї величини у тексті не наведено.

3. У таблиці 4.3 наведені значення пористості оксидних плівок, які були отримані методом контрольованого анодного окиснення. Нажаль, у тексті

дисертації не наведено значень пористості, які були отримані методом накладання фільтрувального паперу, на який автор посилається у п. 2.5.6.

4. На рисунку 2.2 наведена узагальнена еквівалентна схема, позначення у якої не розшифровані у тексті. Ця схема не враховує опору і ємності пористої оксидної плівки на поверхні алюмінію, проте, цей елемент еквівалентної схеми з'являється на рисунку 4.18.

Враховуючи напівпровідникову природу плівки на алюмінії, комплексний імпеданс системи алюміній / оксидна плівка / електроліт, крім опору електроліту, включає: опір і ємність на границі метал - плівка, плівка - електроліт, а також опір і ємності подвійного шару з боку електроліту на границі плівка-електроліт. Згідно еквівалентної схеми, яка наведена на рисунку 4.18, враховано тільки перехідний опір границі оксидна плівка (бар'єрний шар) - електроліт. Обґрунтування запропонованої автором еквівалентної схеми відсутнє. Підтвердженням достовірності обраної еквівалентної схеми може бути математичне моделювання та співставлення отриманих результатів із експериментальними даними.

5. Значення опору електроліту, перехідні опори на границі електрод/електроліт, метал/оксидна плівка та комплексний опір системи визначають графічним методом із діаграм Найквіста. Для цього діаграми будують із однаковим масштабом на осях активної та реактивної (уявної) складової імпедансу. Годографи при цьому мають вигляд правильного напівкола. На рисунку 4.20 та 4.28 годографи імпедансу наведені із різними масштабами, що є некоректним. Не зрозуміло, чому значення опору на діаграмах Найквіста по осі уявного опору мають негативні значення.

Також автором не наведено спосіб визначення чи розрахунку складових імпедансу, значення яких наведено в таблицях 4.4 та 4.5 ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $C_6$ ).

6. В роботі не досить чітко визначені експлуатаційні параметри процесу попереднього анодування сплавів алюмінію. Автором запропоновано зниження напруги анодування з 40 до 10 В на заключному етапі електролізу, але час для кожного значення напруги не наведено.

7. Автором доведено позитивний вплив введення  $F^-$  іонів у тарtratний електроліт для нанесення мідних покриттів на сплави алюмінію, що відзначено у четвертому загальному висновку по роботі. У підрозділі 5.1 у зазначеному складі досліджуваних електролітів  $NH_4F$  відсутній. Для якого складу електроліту визначали фізико-хімічні властивості (буферну ємність, розсіювальну здатність, провідність та інші) ?

8. Вважаю некоректним будувати графіки за трьома точками, особливо у випадках, коли ведеться розрахунок параметрів процесу за нахилом лінійної залежності (рис. 3.30, 4.3, 4.29).

9. У тексті дисертації зустрічаються окремі:

– помилки, описки або вислови чи незрозумілі визначення, наприклад, «підкладка» замість основа, «на протягі» замість протягом; «Структуру кристалічної ґратки... отримували за допомогою дифрактометра...», (с. 46), «характерних для утруднень змішаної кінетики» (с. 66), «шляхом циклування потенціалу» (с. 115) та інш.;

– помилки в написанні формул:  $\text{AlO}^{2-}$  замість  $\text{AlO}_2^-$  (с. 110);

– недоліки при представленні деяких результатів, наприклад, у тексті автореферату (с.11) та у дисертації вказуються значення виходу за струмом 94-100%, а у п'ятому висновку по роботі – 92-99%; на с. 66 у тексті сказано, що значення ефективної енергії активації (А) знижується від 60-65 до 22-40 кДж/моль, на рис. 3.15 максимальне значення А складає приблизно 55 кДж/моль, а вже у другому висновку до 3 розділу значення А складають 50-22 кДж/моль.

Разом з цим, наведені зауваження критично не зменшують загального позитивного враження від роботи, а підкреслюють науковий інтерес до даної тематики. Робота виконана на високому науковому рівні, поставлені задачі досліджень вирішені, мета досягнута. Матеріал дисертації викладено грамотно, чітко та логічно, отримані результати мають наукову та практичну цінність для технічної електрохімії.

## ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Сьомкіної Олени Володимирівни «Удосконалення електрохімічного осадження функціональних покриттів міддю на сплави заліза та алюмінію» є закінченою працею, в якій вирішено науково-практичну задачу удосконалення технологічного процесу нанесення функціональних мідних покриттів на поверхні з вуглецевої сталі та сплавів алюмінію.

Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія.

За актуальністю, рівнем виконання, новизною та достовірністю одержаних результатів, їх практичною значимістю дисертаційна робота «Удосконалення електрохімічного осадження функціональних покриттів міддю на сплави заліза та алюмінію» відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів»,

затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р. №567, а її автор, Сьомкіна Олена Володимирівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Офіційний опонент,  
кандидат технічних наук, доцент,  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
доцент кафедри технології електрохімічних  
виробництв та електротехніки

Ю.В. Поліщук

особистий підпис к.т.н. Поліщук Ю.В. засвідчую

Вчений секретар

Державного вищого навчального  
закладу «Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
к.т.н., доцент



О.В. Охтіна