

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Сачанової Юлії Іванівни**

“ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ПОКРИВІВ СПЛАВАМИ І

КОМПОЗИТАМИ Fe–Co–Mo(MoO<sub>x</sub>)”,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

### **Актуальність роботи.**

Багатокомпонентні металеві покриття – один із напрямів сучасної електрохімії, який інтенсивно розвивається в останнє десятиріччя. Серед компонентів, що підсилюють їх експлуатаційні характеристики є молібден. Суттєво підвищують твердість, термічні характеристики та інші функціональні властивості оксидні сполуки металів, які включаються в металеву матрицю композиційних електрохімічних покриттів (КЕП). Проте склад, структура та відповідно властивості багатокомпонентних металевих покриттів і КЕП суттєво залежать від умов електроосадження (склад електроліту та режими електролізу). Багатофакторність останніх і відсутність належної теоретичної бази керованого електроосадження багатокомпонентних покриттів зумовлює необхідність системних досліджень з електрохімії та технології тернарних сплавів і композитів. Тому розробка теорії та практики гальванотехніки системи ферум-кобальт-молібден з підвищеним рівнем функціональних властивостей на підставі гіпотези про інкорпорацію оксидів тугоплавких компонентів, як інтермедіатів електродних реакцій, до складу металевої матриці, є актуальною науково-практичною задачею дисертаційної роботи Сачанової Ю.І.

## **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Сачанової Ю.І. забезпечується системним і творчим аналізом джерел наукової та науково-технічної літератури з електрохімічного осадження сплавів на основі металів сімейства феруму з тугоплавкими металами – Fe–Mo і Co–Mo і КЕП типу Fe–ZrO<sub>2</sub>, Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основі того визначено науково-технічну проблему, наведено перелік проблемних питань, поставлено мету та завдання дисертаційної роботи й запропоновано напрями їх вирішення.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих дисертантом висновків підтверджується використанням сучасних фізичних, фізико-хімічних, хімічних й електрохімічних методів досліджень, зокрема таких: лінійної та циклічної вольтамперометрії; сканівної електронної та атомно-силової мікроскопії; X-променевої дифракції, X-променевого мікроаналізу. Такі та інші методи дали змогу дисертанту одержати нові наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки.

### **Наукова новизна.**

Наукову новизну становить низка одержаних наукових положень, закономірностей та залежностей, серед яких слід відзначити такі:

– обґрунтування складу стабільного в експлуатації електроліту та співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів в системі ферум-кобальт-молібден у присутності цитрату, який забезпечує високий вміст молібдену в покритвах;

– встановлення механізму катодного виділення покриттів системи Fe–Co–Mo як електрохімічним відновленням, так адсорбованими ад-атомами водню шляхом реалізації спілловер-ефекту;

- визначення залежностей складу покриттів від умов електролізу;
- встановлення екстремального характеру залежності розсіювальної здатності від густини струму для електролітів оптимального складу;
- експериментальне встановлення високої корозійної тривкості покриттів сплавами Fe–Co–Mo та композитами Fe–Co–MoO<sub>x</sub> з вмістом молібдену від 13 ат.%;
- встановлення електрокаталітичних властивостей сплаву Fe–Co–MoO<sub>x</sub> в лужних розчинах низькомолекулярних спиртів на рівні металів платинової групи.

### **Практичне значення дисертаційної роботи.**

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

- удосконалена технологія нанесення гальванохімічних покриттів сплавами і композитами на основі металів групи феруму з підвищеними фізико-механічними та фізико-хімічними параметрами;
- позитивні результати комплексних випробувань механічних характеристик отриманих покриттів, їх стійкість до полірування, нагріву і зламу. В сукупності із встановленими магнітом'якими властивостями та високими показниками корозійної стійкості це є підставою до застосування покриттів при створенні магніто-оптичних інформаційних елементів;
- висока електрокаталітична активність осадженого тернарного сплаву в анодних реакціях окиснення низькомолекулярних спиртів та реакції виділення водню як перспективного електродного матеріалу;
- технологічний процес нанесення сплавів системи Fe–Co–Mo, який є екологічно безпечним і дає змогу відносно легко утилізувати розчин електроліту і промивні води;
- запропонований програмний модуль технологічного процесу, який дає змогу формувати покриття сплавами і композитами з регульованим вмістом компонентів заданої морфології та фазового складу;

– позитивні результати лабораторно-промислових випробувань в ПАТ “Укрндіхіммаш” та Метрологічному центрі військових еталонів Збройних Сил України.

Підтвердженням практичної значимості дисертаційної роботи є 1 патент України на винахід та 2 патенти України на корисну модель.

### **Оформлення дисертаційної роботи.**

У *першому розділі* викладено проблемний аналіз наукової та технічної літератури з питань умов електроосадження сплавів на основі металів підгрупи феруму з тугоплавкими металами, зокрема Fe–Mo і Co–Mo і композитів на основі d-металів із включенням другої фази – оксидів (Fe–ZrO<sub>2</sub>, Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тощо). На основі наведених матеріалів сформульовано задачі досліджень та визначено напрямки їх вирішення. У *другому розділі* наведено характеристику реактивів і матеріалів і детально описано методику нанесення функціональних покриттів. Описано також алгоритм аналізу отриманих результатів – вольтамперограм; даних електродного імпедансу, мікротвердості та каталітичної активності одержаних покриттів. *Третій розділ* включає результати експериментального визначення констант нестійкості, аналізу кінетики катодних реакцій при сумісному відновленні феруму з кобальтом і молібденом з комплексних цитратних електролітів. У *четвертому розділі* обґрунтовано склад цитратного електроліту та режимів електроосадження покриттів сплавами і композитами на основі перехідних металів. Наведено встановлені закономірності сумісного електрохімічного відновлення катіонів феруму, кобальту та молібдат-іонів. Показано, що відновлення молібдат-іонів до проміжних ступенів окиснення перебігає в кислих розчинах. Досліджено основні характеристики електролітів, а саме: розсіювальну здатність, буферну ємність, в’язкість. *П’ятий розділ* включає результати дослідження структури, морфології та властивостей синтезованих покриттів Fe–Co–Mo(MoO<sub>x</sub>), а також матеріал із дослідження функціональних

властивостей. У шостому розділі представлено опис струмозалежних параметрів електролізу та вмісту тугоплавкого компонента, що дозволяє керувати процесом осадження покривів сплавами та композитами, а також прогнозувати їх функціональні властивості.

Дисертація написана у логічній послідовності з використанням джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою роботи.

### **Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.**

Основний зміст дисертації викладено у 36 наукових публікаціях, в які входять такі праці: 1 розділ у колективній монографії; 3 статті у фахових наукових виданнях України, 6 статей у виданнях, що входять для наукометричної бази Scopus; 3 патенти України, 23 – матеріали наукових конференцій. h-index здобувача дорівнює 2 та 17 цитувань у базі Scopus свідчить про міжнародний рівень опублікованих статей, які складають основу дисертації.

Дисертація Сачанової Ю.І. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі з розробки гальванохімічної технології покривів тернарними сплавами і композитами системи ферум-кобальт-молібден з підвищеним рівнем функціональних властивостей на підставі гіпотези про інкорпорацію оксидів тугоплавких компонентів, як інтермедіатів електродних реакцій, до складу металевої матриці.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

### **Зауваження до дисертації.**

#### До розділу 1.

Аналізуючи літературу з електроосадження сплавів на основі металів підгрупи феруму з тугоплавкими металами, зокрема Fe–Mo і Co–Mo і композитів на основі d-металів із включенням другої фази – оксидів (Fe–

ZrO<sub>2</sub>, Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тощо), мало уваги приділено умовам формування наноструктурної поверхні. Адже, питання керованого складу багатокомпонентної системи та наноструктурності покриттів в останнє десятиріччя фактично вирішується як такі, що взаємно пов'язані.

#### До розділу 2.

1. Не вказано діапазон компонентів робочих електролітів осадження сплавів і не зазначено як забезпечували їх вміст за тривалої експлуатації. Адже, за використання нерозчинних анодів із нержавійної сталі склад електроліту змінюється, а корегування останнього сполуками феруму, кобальту та молібдену спричиняє нагромадження індиферентних солей.

2. Похибка визначення вмісту компонентів становила  $\pm 1$  мас. % (с.47), тоді як їх вміст у покриттях (табл.4.2) наводиться з точністю до десятих %.

#### До розділу 3.

1. У табл.3.3 наведені результати дослідження системи Fe(III)–Cit<sup>3-</sup>–H<sub>2</sub>O, для якої рН = 3,1-5,3. Наскільки аргументовано, що нержавійна сталь за такої кислотності виконує функцію нерозчинного анода?

2. Чому, наводячи рівняння комплексоутворення (3.17, 3.18) у системі Co<sup>2+</sup>–MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–Cit<sup>3-</sup>–H<sub>2</sub>O не розглядається можливість включення у комплекс ліганда OH<sup>-</sup>? Адже, для Co(II) зв'язок Co–OH відзначається високою міцністю.

#### До розділу 4.

1. Відповідно до рис.4.2 ВС під час нанесення покриттів системи Fe–Co–Mo не перевищує 60%. Зважаючи на доволі високі густини струмів (2–3 А/дм<sup>2</sup>), слід очікувати рН у прикатодному шарі на 2-3 одиниці вищими порівняно з об'ємом розчину. Чому не врахована можливість утворення гідроксидів феруму та кобальту та їх включення у склад покриття?

2. На СЕМ зображеннях (рис.4.3, табл.4.3, рис.4.6, табл.4.5) відсутні масштабні відрізки, що ускладнює порівняльну характеристику морфології тернарних покриттів.

3. Відсутній аналіз залежності розмірів кристалів, зерен, морфології поверхні покриттів від умов електроосадження. Адже, функціональні властивості покриттів суттєво залежать від їх структури.

#### До розділу 5.

1. На рис.5.1 наведено СЕМ зображення, тоді як у тексті (с.112) вказано, що це зображення АСМ-мікроскопії.

2. Аналізуючи стан поверхні методом АСМ-мікроскопії, не вказано як товщина покривів впливає на розподіл пагорбів та упадин на поверхні

#### До розділу 6.

1. На схемі електроосадження покривів (рис.6.9) наведені однакові значення катодних густин струму (2-6 А/дм<sup>2</sup>) за стаціонарного й імпульсного режимів електролізу. Чим таке пояснюється, зважаючи на те, що за імпульсного режиму електроосадження здійснюють за значно вищих  $i_{\text{катодні}}$ .

#### Загальні зауваження.

1. Вживається два термін щодо d-елементів VIII групи “метали групи заліза” (с.20), тоді як уживаним є термін “родини феруму” (с.30, 32).

2. Не зовсім коректними є вислови “покривів (Табл. 4.3), отриманих” (с/81), “покривів, синтезованих з електролітів” (с.82). Адже, покриття не є продуктом. Покриття наносять, осаджують.

3. Вислів “цікавою є здатність формування” (с.17) є надто суб’єктивним, щоб вживати його для наукових аналізів.

4. Неоднотипно записані назви журналів. Частина з них у скороченому варіанті (J. Electrochem. Soc. [1], J. Mater. Sci. [18]), частина – у повному (Materials Chemistry and Physics [11], Functional materials [47]).

#### **Висновки.**

Дисертаційна робота Сачанової Ю.І. “Електрохімічне формування покривів сплавами і композитами Fe–Co–Mo(MoO<sub>x</sub>)” є завершеним науковим дослідженням. Наведені зауваження не впливають на високий науковий

рівень та практичну цінність роботи. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв'язання важливої науково-практичної задачі з розробки гальванохімічної технології покриттів тернарними сплавами та композитами системи ферум-кобальт-молібден з підвищеними функціональними властивостями на підставі гіпотези про інкорпорацію в металеву матрицю оксидів тугоплавких металів, як інтермедіатів електродних реакцій.

За актуальністю, науковою новизною, цінністю наукових і практичних положень, рівнем узагальнення та висновків дисертаційна робота повністю відповідає встановленим вимогам пп. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів” затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня, а її автор – Сачанова Юлія Іванівна заслуговує присудження кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Офіційний опонент,

професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин  
Національного університету “Львівська політехніка”,  
доктор технічних наук (05.17.03), професор

О.І. Кунтий

Підпис проф. Кунтого О.І. засвідчую

Вчений секретар

Національного університету

“Львівська політехніка”, доцент



Р. Б. Брилинський