

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сачанової Юлії Іванівни

«Електрохімічне формування покривів сплавами і
композитами Fe–Co–Mo(MoO_x)»,

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

Дисертаційна робота Сачанової Юлії Іванівни присвячена розв'язанню науково-практичної задачі розробки гальванохімічної технології покривів тернарними сплавами і композитами системи кобальт-ферум-молібден з високим рівнем функціональних властивостей на підставі гіпотези про інкорпорацію до складу металевої матриці оксидів тугоплавких компонентів, як інтермедіатів електродних реакцій.

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Електротехнічна промисловість та приладобудування потребують матеріалів, які мають: магнітні, сенсорні властивості, корозійну стійкість, високу електро- і теплопровідність, високу твердість, зносостійкість та інш. Крім того, важливу роль при обранні того чи іншого способу придання поверхні функціональних властивостей є екологічна безпека, використання маловідходних та малозатратних технологій. В багатьох випадках функціональні властивості надають шляхом нанесення хрому, нікелю, або композиційних покривів, однак це передбачає використання токсичних компонентів (нанесення хрому), жорсткого обліку навіть відпрацьованих електролітів (нанесення нікелю).

Сучасним, прогресивним трендом є використання багатокомпонентних систем, які включають в себе тугоплавкий елемент. У якості досліджуваних об'єктів у дисертаційній роботі обрані композитні Fe–Co–MoO_x і металеві Fe–Co–Mo покриття. Важливими перевагами при цьому є висока продуктивність процесів, задовільні параметри електролітів, такі як розсіювальна здатність, електропровідність. Поєднання із можливістю керування параметрами електросинтезу покривів багатокомпонентними матеріалами із прогнозованими експлуатаційними характеристиками роблять дослідження у цієї галузі електрохімії вельми актуальними.

Таким чином, встановлення основних параметрів гальванохімічної технології покриттів тернарними сплавами і композитами системи ферум-кобальт-молібден з підвищеним рівнем функціональних властивостей є важливою, актуальною науково-практичною задачею, на вирішення якої і спрямована дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Актуальність теми та вагомість результатів дисертації підтверджується тим, що вона виконувалась у межах науково-дослідної тематики кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» відповідно до держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України «Розробка інноваційних технологій функціональних наноматеріалів для підвищення ресурсу, корозійного і механічного опору та відновлення металевих виробів» (ДР № 0115U000532), «Створення новітніх наноструктурних функціональних матеріалів на основі композитів і багатокомпонентних електролітичних сплавів металів тріади заліза для еко- та енерготехнологій» (ДР № 0116U000920), «Каталітичні матеріали подвійного призначення на основі металоксидних композитів та синергетичних сплавів для знешкодження природних, синтетичних і техногенних токсикантів» (ДР № 0117U004885), де здобувач приймала участь у виконанні окремих етапів.

Крім того, як відповідальний виконавець ініціативної НДР «Каталітичні матеріали на основі сплавів кобальту для паливних елементів» (шифр «АВАНГАРД», ДР № 0117U004130) в науково-дослідній лабораторії Військового інституту танкових військ НТУ «ХПІ» також було проведено ряд досліджень за обраною тематикою.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 217 сторінок.

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. На підставі недостатності висвітлення проблеми створення металевих та металооксидних систем на основі металів підгрупи феруму із тугоплавкими компонентами, та безпосереднього формування КЕП в процесі електролізу, авторкою сформульовано задачі досліджень та визначено напрямки їх вирішення.

У *другому розділі* наведено інформацію про: використані матеріали та склади робочих розчинів; методи проведення експериментів і використане обладнання; описано алгоритми обробки експериментальних даних.

Третій розділ включає результати визначення кінетичних параметрів і механізму відновлення іонів Fe(III), Co(II) за присутності MoO_4^{2-} із електролітів, що містять цитрат-іон. Особлива увага приділяється встановленню стадійності та схемі формування металевих і композитних покриттів в системі Fe^{3+} – Co^{2+} – MoO_4^{2-} ; Cit^{3-} ; H_2O . Встановлено, що залежно від умов електролізу та повноти перебігу наступної хімічної стадії взаємодії ад-атомів водню з оксидами молібдену продукти взаємодії, тобто інтермедіати електродного процесу, у формі оксидів молібдену в проміжних ступенях окиснення можуть інкорпоруватись як друга фаза до складу металевої матриці з утворенням металоксидного композиту. Важливе практичне значення має встановлення того факту, що формування металевого покриття тернарним сплавом або металоксидного композиту відбувається безпосередньо в електродному процесі.

У *четвертому розділі* розглянуто параметри, які дозволяють ефективно керувати елементним та фазовим складом електродного матеріалу. У наслідок цього з'являється можливість отримати бездефектні гальванічні покриття з визначеним комплексом експлуатаційних характеристик, надвисокими каталітичними властивостями та корозійною тривкістю. Авторкою встановлені «базові» параметри (розсіювальна здатність, в'язкість, провідність електролітів та інш.), що дозволило обґрунтувати оптимальні режими гальваностатичного та імпульсного осадження тернарних сплавів.

В *п'ятому розділі* застосовано комплексний підхід у визначенні функціональних властивостей покриттів. В залежності від співвідношення компонентів, отримані покриття характеризуються магнітними, каталітичними або сенсорними властивостями та мають високу корозійну тривкість.

В *шостому розділі* з позиції системного аналізу надано феноменологічний опис струмозалежних параметрів електролізу, властивостей електроліту та покривів системи Fe-Co-Mo. Використовуючи запропонований у дисертаційній роботі програмний модуль і враховуючи напрямок застосування, можна обирати режими електролізу та склад електролітів для синтезу покривів з комплексом наперед визначених функціональних властивостей.

У *додатках* наведено акти випробування отриманих матеріалів на ПАТ «Укрндіхіммаш» та у Метрологічному центрі військових еталонів Збройних Сил України, впровадження результатів у навчальний процес, технологічна інструкція на процеси одержання покривів сплавами Fe-Co-Mo та композитами Fe-Co-MoO_x, а також додаток зі списком публікацій.

Наукова новизна одержаних результатів.

На підставі електрохімічних та фізико-хімічних досліджень, а також розвитку сучасних уявлень про закономірності електрохімічного осадження металів, визначені кінетичні закономірності осадження в системі Fe-Co-Mo у присутності Cit^{3-} . Запропоновані стабільні склади електролітів, які дозволяють підвищити вміст тугоплавкого компоненту – молібдену у кінцевому покриві.

Експериментальним шляхом доведено, що залежно від повноти перебігу відновлення молібдат-іону до металеві фази створюються умови до формування металевого покриву тернарним сплавом або металоксидного композиту, друга фаза якого складається з оксидів молібдену в проміжному ступені окиснення та утворюється безпосередньо в електродному процесі.

Для запропонованих складів робочих електролітів встановлені й обгрунтовані оптимальні параметри електролізу.

Доведено позитивний вплив використання імпульсного режиму електролізу, що дозволяє значно збільшити вміст тугоплавкого компоненту до 30 ат.% із підвищенням ефективності процесу.

Завдяки системним дослідженням експериментально встановлено, що в залежності від складу та співвідношення компонентів, сплави Fe-Co-Mo та композити Fe-Co-MoO_x проявляють різні функціональні властивості: сплави Fe-Co-Mo з вмістом молібдену до 22 ат.% проявляють високий рівень мікротвердості; сплави Fe-Co-Mo та композити Fe-Co-MoO_x з вмістом молібдену від 13 ат.% є «корозійностійкими» в кислих та «вельми стійкими» в нейтральних і лужних середовищах; сплави в лужних розчинах

низькомолекулярних спиртів проявляють задовільні електрокаталітичні властивості, що дає можливість заміни коштовних благородних металів, а покриття Fe–Co–MoO_x можуть бути використані як каталітичний матеріал при синтезі цільових продуктів у системах енергозабезпечення.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Наукові положення дисертаційної роботи дають вагомий внесок у розвиток теоретичних основ процесу осадження тернарними сплавами або композитами феруму з кобальтом і молібденом з цитратних електролітів.

На мій погляд, суттєвим доробком цієї роботи є запропонований авторкою програмний модуль технологічного процесу, який дозволяє формувати покриття сплавами і композитами з регульованим вмістом компонентів, заданої морфології та фазового складу. У дисертаційній роботі вказані оптимальні значення режимів електролізу, і встановлено, що головними чинниками керування складом покриттів є режим поляризації – гальваностатичний або імпульсний, та параметри струму. Узгодження параметрів електросинтезу приводить до керування технологічним процесом осадження покриттів із необхідними, заданими функціональними властивостями, що є важливим для практичного використання.

Запропоновані до використання електроліти є стійкими, екологічно безпечними та простими у застосуванні.

Синтезовані покриття мають високий рівень споживчих характеристик. Хочу відмітити, що для кожного складу отриманих покриттів встановлені конкретні чисельні значення характеристик, що значно полегшує потенційному споживачу вибір даної продукції.

Ефективність етапів технологічних процесів електросинтезу доведена лабораторно-промисловими випробуваннями в ПАТ «Укрндіхіммаш» та Метрологічному центрі військових еталонів Збройних Сил України, та можуть бути впроваджені у серійне виробництво.

На розроблений електроліт для одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-молібден та спосіб одержання сплавів авторкою отримано 1 патент на винахід та 2 патенти на корисну модель України.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі, їх достовірність.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертаційній роботі, забезпечена ретельним аналізом існуючого стану гальванохімічної технології покриттів тернарними сплавами або композитами та вивченням процесу співосадження феруму з кобальтом і молібденом з точки зору його подальшого впровадження у виробництво.

Авторкою виконано широкий комплекс досліджень та проведено глибокий аналіз результатів, отриманих різними, незалежними методами, які забезпечують високий ступінь обґрунтування наукових висновків. Результати досліджень, які представлені у різних розділах, добре узгоджуються між собою, а також із загальними уявленнями і підходами, що представлені у вітчизняних та зарубіжних публікаціях.

Експериментальні дані відповідають головним положенням теорії електрохімічних процесів, висновки зроблені на основі системного підходу до обробки отриманих результатів. Практичні рекомендації реалізовані у вигляді карт технологічного процесу.

Вважаю, що обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, запропонованих авторкою не викликає сумнівів.

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

Основні положення і результати дисертаційної роботи опубліковано у 36 наукових працях, з них: 1 розділ у колективній монографії, 3 статті у фахових наукових виданнях України, 6 статей у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus; 1 патент на винахід та 2 патенти на корисну модель України, 23 – матеріали наукових 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.

Зауваження по дисертаційній роботі.

1. При визначенні впливу концентрації іонів Cit^{3-} у розчині на співвідношення $\lg [\text{Co(II)}]/[\text{Co}^{2+}]$ авторкою робиться висновок про зміну складу комплексу, а також розраховуються значення K_n за нахилом лінійних ділянок цієї залежності (рис. 3.3). Так, можна виділити три лінійні ділянки, але в роботі означено тільки дві, для яких і робиться розрахунок констант нестійкості.

2. При встановленні оптимальної робочої густини струму з точки зору виходу за струмом (V_c), спостерігається мінімум V_c при значенні густини струму $3,0 - 3,5 \text{ А/дм}^2$ (рис. 4.5.). Однак, V_c починає збільшуватися при подальшому підвищенні густини струму. Чи проводилися вимірювання V_c при більших значеннях густини струму до $6,0 \text{ А/дм}^2$? Чим пояснюється таке збільшення?

3. При встановленні режимів синтезу покриттів системи Fe–Co–Mo у гальваностатичному режимі, використовується діапазон густини струму $2 - 6 \text{ А/дм}^2$. Зрозуміло, що такий діапазон обрано, в тому числі, за значеннями розсіювальної здатності. Тому «базові» параметри комплексних електролітів, на мій погляд, треба було навести у початку розділу, а не наприкінці.

4. Аналіз морфологічного стану тернарних покриттів проводили на зразках, які витримували не менше доби в лабораторних умовах.

- Термін «лабораторні умови» є невизначеним. Слід вказувати температуру, вологість, чи інші параметри, які визначали ці умови.

- З якою метою зразки витримували протягом доби? Якщо було експериментально підтверджена зміна стану поверхні протягом першої доби, то до яких наслідків це призводить? Якщо ці зміни принципові, то у карті техпроцесу або технологічній інструкції (Додаток А) необхідно наводити етап витримки як обов'язковий, із зазначенням конкретних параметрів.

5. Корозійна стійкість покриттів оцінювалася за результатами потенціометричного (поляризаційний опір) і гравіметричного методів аналізу. Для верифікації отриманих результатів було проведено тестування корозійної стійкості досліджуваних покриттів із застосуванням методу спектроскопії електродного імпедансу (SEI) (підрозділ 5.3). Наведені результати викликають ряд питань:

- У главі 2 відсутній опис обробки результатів експерименту.
- Використання імпедансної спектроскопії потребує дуже чіткого розуміння фізичного смислу кожного компонента еквівалентної схеми, бо він характеризує той чи інший фізичний, хімічний або електрохімічний процес, що протікає в досліджуваній системі. У дисертації відсутнє обґрунтування еквівалентної схеми, що ускладнює інтерпретацію отриманих результатів.
- Одержані результати було візуалізовано в формі діаграм Найквіста і Боде, з аналізу яких визначали параметри еквівалентних схем заміщення. У тексті не показано, як співпадає експериментальна крива із модельною. При цьому стверджується, що похибка моделювання еквівалентного ланцюга не перевищує 10 % (стор. 51).
- Викликають сумніви наявність деяких елементів еквівалентної схеми або порядок їх розташування у схемі. Наприклад, не зрозуміло, чому опір електроліту R_1 розташовано у середині ланцюга паралельно індуктивності L , а не перед самим ланцюгом (рис. 5.11 (г)). Слід відзначити, що у статті, де представлені результати СЕІ, наведено іншу еквівалентну схему та зроблено більш детальний аналіз її складових (публікація № 7 у списку опублікованих праць за темою дисертації).
- Що стосується індуктивності: при дослідженні корозійних процесів методом СЕІ наявність індуктивності визначається специфічною формою годографу, а саме наявністю «петлі», коли уявна складова заходить у область негативних значень при низьких частотах. Такі характерні залежності спостерігаються для багатьох матеріалів (сталі, алюмінію та інш.). На представленому годографі така ділянка відсутня. Тому припущення, що індуктивність L обумовлена гальваномагнітними ефектами, пов'язаними із магнітними властивостями покриття є бездоказовим.
- На мій погляд, при складанні еквівалентної схеми такої складної структури необхідно було враховувати такі межі: основа/покриття; покриття/оксидна плівка; оксидна плівка/електроліт. Цілком ймовірно, що саме наявність оксидної плівки забезпечує корозійну стабільність покриття. Саме тому еквівалентна схема повинна бути обґрунтована з позиції наявності цієї оксидної плівки і визначення її параметрів.

- У дисертації не наведені чисельні значення параметрів еквівалентної схеми, та динаміка їх зміни. Також з наведених даних не зрозуміло, за якими критеріями проводили оцінку корозійної стійкості. Яким чином проводилась верифікація результатів тестування методом СЕІ з іншими методами та за якими параметрами еквівалентної схеми доводилась їх узгодженість з результатами поляризаційних вимірів, як це стверджується у висновку 5.9.3? Аналіз і узгодженість, в даному випадку, можна було навести у розділі 6, як це зроблено із іншими параметрами.

6. Відомо, що наявність оксидних структур підвищує корозійну стійкість матеріалу. В дисертації не наведено даних щодо визначення корозійної стійкості композитів Fe–Co–MoO_x, але у науковій новизні відзначаються глибинні показники корозії для композитів.

7. Не зовсім зрозуміло, що саме авторка вкладає в поняття «часові та амплітудні значення *енергетичних* параметрів електролізу» (стор. 141).

8. У переліку публікацій авторки є технічна помилка: невірно вказані сторінки у публікаціях 2, 7, 11 та 12.

9. Дещо ускладнює сприйняття матеріалу той факт, що у поясненнях до деяких рисунків інформація надається спрощено, наприклад: відсутні склади електролітів (рис.4.19, 5.1) або взагалі відсутні умови отримання покриттів (рис.4.30, 4.31, 5.11). На рис. 4 (б) у авторефераті не зрозуміло який час наведено на осі – загальний час електролізу, час імпульсу або паузи. Подекуди зустрічаються невдалі вислови: «Вплив густини струму розсіювальної здатності...» (рис.5 автореферату), «розсіювальна здатність за струмом...» (табл. 4.6, стор. 104 дисертаційної роботи), «СЕІ покриття ...» у назві рисунку 5.11.

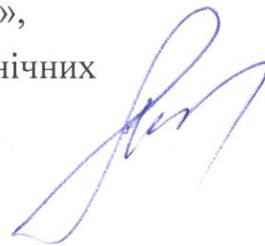
Разом з цим, зауваження, які були зроблені по тексту дисертації, критично не зменшують загального позитивного враження від роботи. Робота виконана на високому науковому рівні, головні задачі дослідження виконано повністю, отримані результати мають безперечну новизну, наукову та практичну цінність для технічної електрохімії. Матеріал дисертації викладено грамотно, чітко та логічно. Основні положення дисертаційної роботи пройшли необхідну апробацію у процесі їх представлення та обговорення на науково-технічних конференціях.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Сачанової Юлії Іванівни «Електрохімічне формування покриттів сплавами і композитами Fe–Co–Mo(MoO_x)», являє собою закінчену працю, в якій вирішено науково-практичну задачу розробки гальванохімічної технології покриттів тернарними сплавами та композитами системи кобальт-ферум-молібден з високим рівнем функціональних властивостей.

Приймаючи до уваги актуальність виконаного дослідження, за змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Сачанової Ю.І. відповідає вимогам пп. 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її авторка заслуговує на 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 неорганічних
речовин та екології



Ю.В. Поліщук

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

Вчений секретар

Державного вищого

навчального закладу

«Український державний
Хіміко-технологічний університет»



Л.Л. Руднева