

ВІДГУК

офіційного опонента Скнар Юрія Євгеновича на дисертаційну роботу **Булгакової Анастасії Сергіївни «Технологія електроосадження функціональних покриттів Co-Mo, Co-Mo-TiO₂»**, що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми дисертації

Прогрес в новітніх технологічних рішеннях сучасної промисловості тісно пов'язаний з вирішенням проблеми створення матеріалів з високими функціональними характеристиками. Модифікування поверхні конструкцій з метою надання їй необхідних фізико-хімічних властивостей шляхом електрохімічної обробки є перспективним напрямом створення нових матеріалів, що стрімко розвивається. Одержання покриттів багатоцільового призначення можливе при електроосадженні сплавів різноманітних металів та композитів на основі таких сплавів. Покриви сплавами кобальту з молібденом демонструють високі показники твердості, магнітних характеристик та каталітичної активності по відношенню до виділення водню. Поліпшити функціональні властивості таких покриттів можна шляхом допування в матрицю сплаву частинок оксидних сполук, зокрема дисперсії титан діоксиду. Цілеспрямоване керування властивостями сплавів та композитів на їх основі досягається шляхом формування покриттів заданого складу та визначеної структури, що можливо при розумінні закономірностей їх формування. Склад електроліту та умови проведення електролізу визначають характеристики одержуваних покриттів. Отже, розробка технології електроосадження функціональних покриттів Co-Mo, Co-Mo-TiO₂, встановлення кінетичних закономірностей їх формування та визначення їх функціональних властивостей в залежності від умов проведення процесу є актуальною науково-практичною задачею.

2. Зв'язок роботи із державними науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі «Технічна електрохімія» НТУ «ХП» у рамках завдань держбюджетних тем МОН України «Створення модифікованих матеріалів для ефективного електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла» (ДР № 0115U000535), «Дослідження кінетики електродних процесів в

електрохімічних перетвореннях» (ДР №0118U002335), «Розробка електрохімічних способів отримання матеріалів та сполук подвійного призначення» (ДР №0120U001002).

3. Наукове і практичне значення отриманих результатів

Результати теоретичних і експериментальних досліджень є науковим підґрунтям створення нових технологій електрохімічного осадження сплавів Со-Мо та композиційних покриттів Со-Мо-ТіО₂, що задовольняють вимогам забезпечення високих твердості, корозійної стійкості та каталітичної активності по відношенню до реакції виділення водню. Позитивні результати опитно-промислових випробувань в лабораторії Харківській філії ПАО «Укрнафтохімпроект» (м. Харків) та 2 патенти України підтверджують актуальність та важливість запропонованої технології для потреб технічної електрохімії в різних галузях промислового комплексу.

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес НТУ «ХПІ» при викладанні окремих розділів навчальних курсів «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії», «Електрохімічний каталіз», «Методи досліджень електрохімічних систем і процесів» для студентів та аспірантів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна

Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням сучасних електрохімічних та фізичних методів досліджень, проведенням фізико-механічних випробувань, точністю вимірювання та великим обсягом експериментальних даних. Обґрунтованість наукових положень і висновків підтверджується актами випробувань та впровадження результатів роботи, які наведені в дисертаційній роботі.

У загальних висновках викладені важливі наукові положення, що в цілому забезпечують розв'язання наукового завдання з розробки технології електроосадження функціональних покриттів Со-Мо, Со-Мо-ТіО₂ з підвищеними функціональними властивостями.

До нових результатів, що одержані особисто здобувачем, слід віднести:

– розробку аміачно-трилонатного електроліту для електроосадження композиційного покриття Со-Мо-ТіО₂ з можливістю керування функціональними властивостями одержаних осадів;

– встановлення зв'язку між режимом електрохімічного осадження і структурою та складом композиційного покриття Со-Мо-ТіО₂, одержаного з аміачно-трилонатного електроліту;

–визначення технологічних показників електроосадження сплаву Co-Mo та композиційного покриття Co-Mo-TiO₂ з аміачно-трилонатного електроліту та розробка карт технологічних процесів одержання покриттів

5. Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях

Матеріали дисертації відображено у 23 наукових публікаціях, з них 4 статті у наукових фахових виданнях України, 2 статті, що входять до міжнародній наукометричній базі Web of Science, 1 патент України на винахід і 1 патент України на корисну модель. Найважливіші положення та висновки дисертації доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях міжнародного та вітчизняного рівня і висвітлені у 15 тезах доповідей.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 195 сторінок, з них: 68 рисунків по тексту; 23 рисунки на 16 окремих сторінках; 19 таблиць по тексту; 6 таблиць на 7 окремих сторінках; список використаних джерел з 163 найменування на 20 сторінках; 4 додатки на 12 сторінках.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу відомих з огляду літератури відомостей про об'єкт та предмет дослідження, через дослідження кінетику процеси осадження покриттів, встановлення закономірностей електроосадження композитів Co-Mo-TiO₂, експериментальну перевірку впливу умов електролізу на склад, морфологію і функціональні властивості одержуваних покриттів до практичної реалізації творчого доробку та формулювання висновків.

Анотація висвітлює основний зміст дисертації та у повному обсязі розкриває наукові результати та практичну цінність дисертаційної роботи.

Дисертація є завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

6. Зауваження

До дисертаційної роботи є наступні зауваження:

1. В тексті дисертації зустрічаються граматичні помилки: «цитратно-пірофосфатная» замість «цитратно-пірофосфатного» (с. 25), «стійність» замість «стійкість» (с.33), «осаді» замість «осади» (с.102), тощо. В тексті дисертації є неузгоджені речення «...молібденвмісні сплави більш активні в РВВ в лужному середовищі, ніж у вольфрамові сплави» (с.16), «В роботі зазначено [65], що залежність густини струму обміну реакції виділення водню від енергії зв'язку «метал-гідроген» (рис. 1.2), яка має максимум або вулканоподібний характер, що демонструє суттєвий вплив енергії зв'язку «метал – гідроген», тобто енергію адсорбції на каталітичну активність металу» (с.19), «Обрані нами метали для осадження сплаву Со-Мо, які розташовані на різних гілках вулканоподібної залежності Коровіна володіють синергетичним ефектом, тому є достатньо цікавими для розгляду саме цей сплав, як бінарний» (с.21), «...які внаслідок відновлюються до металу» (с.33), «З минулого століття відомі електроліти з додаванням діоксиду титану, які задовольняє (забезпечує) необхідні властивості [105, 106]» (с.40), «Опрацювання літературних даних вказую на те...» (с.44), «також проводили на проводили» (с.66), «...потенціал піка з ростом швидкості поляризації також має лінійний характер» (с.77), «Електродний потенціал залежить від швидкості розгортки та має нелінійний характер» (с.83), тощо. У висновку 3 на с.162 невірна розмірність мікротвердості ($\text{кгс}/\text{мм}^2$) замість $\text{кг}/\text{мм}^2$. В таблиці 1.1 на с.22 електроліт №1 є хлоридним, а не цитратним, як вказано в тексті дисертації на с.23.

2. Не зрозуміло, як густина покривів залежить від співвідношення концентрацій солі кобальту і цитрату (с.23). В дисертації такі досліди не проводились. За даними на с. 76 концентрації натрій сульфату в електролітах, що використовувались при вольтамперометричних дослідженнях становила 1 моль/дм³. Натомість в методиці експерименту в табл. 2.2 (с.50) вказана концентрація 0,1 моль/дм³. В науковій новизні отриманих результатів на с.11 повідомляється, що «вперше показана роль діоксиду титану як модифікуючої добавки для забезпечення функціональних властивостей покриття...» і «вперше встановлені технологічні показники електроосадження композиційного покриття...». Необхідно вказувати, про які саме покриття йдеться. Фрази «...втручання інших реакції в кінетику катодного процесу» (с.82), «Електродний потенціал залежить від швидкості розгортки та має нелінійний характер» (с.83), «В свою чергу утворення такого інтерметаліду СозМо, призведе до різкого збільшення електрокаталітичної активності досліджуваних покриттів у РВВ, за рахунок умов, що обрані елементи знаходяться на різних гілках вулканоподібної залежності, як подано на рис. 1.3 (на 1 розділ)» (с.84), «Таким чином, додавання солі молібдену призводить до збільшення перенапруги та при осадженні нівелюється внесок ускладнень, що виникають через осадження молібдену в покритті» (с.98), «Аналіз

одержаних результатів обумовлює збільшення тривалості електролізу» (с.105), «Осади мають високорозвинену морфологію поверхні, яка в свою чергу прогнозує високу реакційну здатність» (с.108) є беззмистовними. Мідь марки М0 з вмістом міді 99,93%(мас.) дисертант чомусь називає сплавом (с.49).

3. Дисертант вважає, що відновлення іонів кобальту лімітується переносом двох електронів. Проте добре відомо, що процес електровідновлення аквакомплексів кобальту відбувається стадійно і сповільненою стадією є перенесення першого електрону. В своїй роботі дисертант не наводить аргументованих доказів, які б це спростовували.

4. Дисертант помиляється, коли вважає оборотні реакції дисоціації трилонатного та аміачного комплексів лімітуючими. Якщо швидкість електронного переносу менша за швидкість дисоціації цих комплексів, то лімітуючим є саме електрохімічний процес.

5. В роботі стверджується, що полілігандний комплекс бере участь у катодних процесах (с.86), хоча перед цим вказувалось на те, що катодному процесу відновлення іонів кобальту передують дисоціація цього комплексу.

6. В схемі, наведеній на с.99 не дотримується баланс по аміаку. На рис.4.3 (с.104) значення швидкості осадження покривів сплавом та композитом для рН2 не наведені. Проте, такі данні згадуються в тексті дисертації. На відміну від того, що стверджує дисертант (с.121) данні, наведені на рис.3.7 та рис.3.9, не мають відношення до оцінки каталітичної активності сплаву Со-Мо. В таблиці 5.1 (с.125) густина струму обміну надана в А/см², а під логарифмом ці ж значення подаються, як А/дм². На рис.4.9 (с.113) наведено позначення піків рентгенограми СоТі₂, Со₃Ті, СоТі. Не зрозуміло, яким чином утворились такі сполуки в композиті Со-Мо-ТіО₂.

7. Думка про те, що збільшення швидкості росту осаду призводить до збільшення кількості дисперсної фази в композитах є хибною. Об'ємна доля дисперсної фази практично не залежить від густини струму електроосадження. Одержане дисертантом зростання вмісту титан діоксиду в композитах пов'язано зі збільшенням густини струму опосередковано.

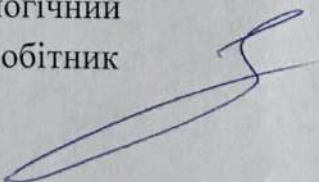
8. В технології процесу на с.154 вказано час травлення 0,5-15 хвилин. Напевно малось на увазі 0,5-1,5 хвилин. Рекомендація використовувати магнітну мішалку в промисловості (с.155) виглядає дивно. Є сумніви в успішності результату, отриманому за рекомендацією проводити сушку покривів при температурі 15-30 °С протягом 5-10 хвилин (с.157). При рекомендованій концентрації титан діоксиду 85-120 г/л буде важко забезпечити розподілення дисперсії в об'ємі і запобігти її седиментації. В додатку А, на який посилається дисертант на с.160, відсутні данні про мікротвердість покривів Со-Мо та Со-Мо-ТіО₂.

7. Оцінка дисертації

Дисертаційна робота Булгакової Анастасії Сергіївни «Технологія електроосадження функціональних покриттів Co-Mo, Co-Mo-TiO₂» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

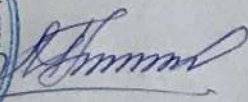
З урахуванням вищевикладеного, вважаю, що за змістом, рівнем виконання і новизною одержаних наукових результатів дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 10, 11, 12 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а здобувач Булгакова Анастасія Сергіївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент
доктор хімічних наук,
професор каф. ПА та ЗХТ
Державного вищого навчального закладу
“Український державний хіміко-технологічний
університет”, старший науковий співробітник


Ю. Є. Скар

Підпис засвідчую
Вчений секретар
Державного вищого навчального закладу
“Український державний хіміко-технологічний
університет”




Л. Л. Руднева