

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Майзеліс Антоніни Олександрівни

“ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ

З МІКРО- І НАНОРОЗМІРНИМИ Cu, Sn, Ni, Zn-ВМІСНИМИ ШАРАМИ
КЕРОВАНОГО ФАЗОВОГО СКЛАДУ”,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за
спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Актуальність роботи.

Металеві покриття, залежно від їх природи, складу, структури надають поверхні функціональні широкого спектру. Електрохімічне їх нанесення – один із найпоширеніших, що зумовлено їх широкими технологічними можливостями. В останнє десятиріччя особливу увагу приділяють багатошаровим мікро- та нанорозмірним металевим покриттям $[\text{метал}_1(\text{сплав}_1)/\text{метал}_2(\text{сплав}_2)]_n$. Вони суттєво переважають за технічними характеристиками покриття на основі лише окремих металів і сплавів.

Однією з головних вимог сучасних гальванічних процесів з нанесення металевих покриттів є їх керованість за вмістом компонентів (для сплавів), структурою, товщиною шарів (для багатошарових). Проте на сьогодні переважають емпіричні дослідження. Лише поодинокі публікації присвячені взаємозв'язкам між умовами електроосадження та характеристиками покриттів із встановленням теоретичних засад керованого процесу. Відтак невирішеним є питання програмованого гальванічного нанесення багатошарових покриттів за одну технологічну операцію.

Особливий інтерес представляють багатошарові покриття на основі Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних сплавів. Такі метали є відносно недорогими та доступними матеріалами, а покриття $[\text{метал}_1(\text{сплав}_1)/\text{метал}_2(\text{сплав}_2)]_n$ відзначаються високоефективними. Однак вони мало досліджені, що стримує

їх практичне застосування. Тому дослідження, спрямовані на створення теоретичних засад електрохімічного формування покриттів з мікро- і нанорозмірними шарами керованого фазового складу з заданими властивостями є актуальною науково-практичною проблемою, що покладено в основу дисертаційної роботи Майзеліс А. О.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується її скерованістю на науково-дослідні роботи, виконані здобувачем у межах держбюджетних тем МОН України, а саме такі: “Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергії в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів” (ДР № 0113U000440), “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), у яких здобувач була виконавцем “Розробка ресурсозберігаючих способів електрохімічного формування функціональних наноструктурних покриттів для потреб альтернативної енергетики, машинобудування та медицини” (ДР №0119U002564) де здобувач є науковим керівником. За тематикою дисертаційної роботи отримано грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2017 рік “Електрохімічне формування корозійно- і механічностійких мультишарових покриттів, каталітично активних наноструктурних матеріалів для потреб машинобудування та альтернативної енергетики” (Ф70/108-2017).

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Майзеліс А. О. забезпечується творчим аналізом джерел наукової та науково-технічної літератури з електрохімічного

осадження покриттів подвійних сплавів системи Cu-Sn-Ni-Zn та їх структури й фазового складу. Визначено науково-технічну проблему, наведено перелік проблемних питань і запропоновано шляхи їх вирішення.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих у дисертації висновків підтверджується використанням комплексу сучасних фізичних, фізико-хімічних й електрохімічних методів досліджень, зокрема таких: хроноамперометрії, хронопотенціометрії, лінійної та циклічної вольтамперометрії, в тому числі, із застосуванням установки з дисковим обертовим електродом, для встановлення кінетики електродних процесів, каталітичної активності та корозійної тривкості покриттів; методу стріпінг-вольтамперометрії для визначення хімічного та фазового складу тонких шарів сплавів; X-променевої дифрактометрії для встановлення фазового складу покриттів; сканівної електронної мікроскопії для дослідження морфології поверхні осаджених плівок.

Це дало змогу дисертантці 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 варто відзначити такі:

– запропоновано електрохімічне формування покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$, $[(\text{Cu-Sn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Sn})_{\text{дод}}]_n$, $[(\text{Zn-Ni})_{\text{баз}}/(\text{Zn-Ni})_{\text{дод}}]_n$ шляхом періодичної зміни густини струму або потенціалу в полілігандних електролітах, що дало змогу почергового осадження шарів різного фазового складу (ШРФС) і є основним з сформульованих принципів формування покриттів з підвищеними, у порівнянні з існуючими матеріалами, захисними та функціональними властивостями;

– встановленні можливості співосадження Zn з Ni та Cu з аміакатно-гліцинатних і цитратно-пірофосфатних полілігандних електролітів, Cu-Sn – з пірофосфатно-трилонатного електроліту із заданим вмістом компонентів, що є науковою базою для керованого нанесення металевих двокомпонентних покриттів із полілігандних електролітів;

– доведенні того, що покриття $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$, порівняно з шарами $(M_1-M_2)_{\text{баз}}$ і $(M_1-M_2)_{\text{дод}}$ тієї ж товщини, мають більший вміст інтерметалідів і менший вміст вільного електронегативного металу;

– встановленні того, що мікротвердість покриттів $[(Cu-Zn)_{\text{баз}}/(Cu-Zn)_{\text{дод}}]_n$, $[(Cu-Sn)_{\text{баз}}/(Cu-Sn)_{\text{дод}}]_n$, $[(Zn-Ni)_{\text{баз}}/(Zn-Ni)_{\text{дод}}]_n$, осаджених з полілігандних електролітів, екстремально залежить від їх архітектури за рахунок зміни складу сплавів з товщиною шарів, створення дрібніших зародків за почергового формування шарів металів і наявності мінімальної товщини суцільних шарів;

– встановленні переваги електрохімічно осаджених покриттів $[(M_1-M_2-(M_3))/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$ над одношаровими покриттями за рахунок більшої кількості адсорбційних місць на їх поверхні, наявності бар'єрних шарів для розчинення і більш розвиненої поверхні;

– виявленні того, що електрохімічно осажені покриття з мікро-ШРФС, $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$, $[(Ni-Zn-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2)]_n$, $[(Ni-Cu)/(M_i-M_i(OH)_2-MiOOH)]_n$ і $[(Sn-Sb)/(M-M_xO_y)]_n$, проявляють вищу каталітичну активність у тестових реакціях виділення водню й окиснення органічних речовин, а також кращі експлуатаційні властивості порівняно з аналогічними за складом електродними матеріалами.

Практичне значення дисертаційної роботи.

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

– вирішення важливої сучасної науково-прикладної проблеми зі створення теоретичних основ електрохімічного формування в одному

електроліті багат шарових покриттів з мікро- і нанорозмірними шарами та з керованим хімічним і фазовим складом і розробці технологічних засад осадження таких покриттів.

– підтвердженні актами випробування на Харківському машинобудівному заводі, НВП “Екополімер” переваг покриттів ШРФС порівняно з одношаровими покриттями за механічними, протикорозивними та електрокаталітичними властивостями;

– рекомендації розробленої технології формування функціональних покриттів ШРФС до впровадження на ДП Завод імені В. О. Малишева.

Підтвердженням практичної значимості дисертаційної роботи є 3 патенти України на винаходи та п’ять патентів України на корисну модель.

Оформлення дисертаційної роботи.

У *першому розділі* викладено аналіз існуючих джерел наукової літератури з електрохімічного осадження подвійних сплавів системи Cu-Sn-Ni-Zn. Розглянуто склад електролітів для їх осадження та режими електролізу, фазову структуру електроосаджених сплавів. Детально розглянуто дані літератури з електрохімічного осадження періодично структурованих покриттів з Cu-, Sn-, Ni-, Zn-вмісними шарами. У *другому розділі* наведено характеристику реактивів і матеріалів, детально описано об’єкти та методи досліджень структури та властивостей покриттів на основі подвійних сплавів. *Третій розділ* охоплює дослідження кінетичних закономірностей осадження і розчинення сплавів з Cu, Sn, Ni, Zn, Sn-вмісних з таких полілігандних електролітів: пірофосфатно-цитратних; на основі йонів пірофосфату та етилендіамінтетраацетатної кислоти; лужному амонійно-гліцинатному. У *четвертому розділі* наведено закономірності нанесення ШСРФ покриттів типу $[(M_1-M_2)_{\text{баз}}/(M_1-M_2)_{\text{дод}}]_n$ із полілігандних електролітів. *П’ятий розділ* включає дослідження багат шарових бінарних покриттів для електрохімічного синтезу водню. Показана залежність каталітичної активності електродів від складу поверхні та її топографії. У

шостому розділі розглянуто окиснення органічних речовин на електродах з багатошаровими покриттями $[(\text{Ni-Cu})/(\text{M}_i\text{-M}_i(\text{OH})_2\text{-M}_i\text{OOH})]_n$ в аспекті їх використання для високочутливих сенсорів. Показана ефективність в анодному окисненні глюкози та одноатомних спиртів. У *сьомому розділі* наведені технологічні схеми електрохімічного формування Cu, Sn, Ni, Zn-вмісних електродних матеріалів і захисних покриттів із використанням багатфункціональних гальванічних ванн. Показана можливість суміщення операцій та нанесення покриттів різного складу та структури в одному електроліті за зміни режимів електроосадження.

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 55 наукових публікаціях, з яких 1 монографія, 2 розділи монографій, 11 статей у журналах наукометричної бази Scopus, 9 статей у фахових виданнях, 8 патентах України. h-index здобувача дорівнює 7, що свідчить про міжнародний рівень опублікованих статей, які складають основу дисертації.

Дисертація Майзеліс А. О. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі зі створення теоретичних засад електрохімічного осадження металевих покриттів з мікро- та нанорозмірними шарами керованого фазового складу та заданими функціональними властивостями.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Положення, наукові результати та висновки, що виносилися на захист кандидатської дисертації, не виносяться на захист докторської дисертації.

Зауваження до дисертації.

До розділу 1.

1. С. 20. “Для осадження сплавів найчастіше застосовують комплексні електроліти ...”. Не зовсім так. В останні десятиріччя спостерігається заміна комплексних електролітів, які ускладнюють їх експлуатацію (багатофакторний вплив компонентів, складність їх поточного аналізу та коригування) прості. Притім для зближення потенціалів співосадження металів використовують ПАР та імпульсний електроліз.

2. С. 24. Наскільки фазові діаграми сплавів (рис.1.1) можна використати для характеристики електрохімічних сплавів. Адже, умови їх утворення суттєво відрізняються.

До розділу 3.

1. У розділі багато уваги приділено дослідженню контактного обміну, що спричиняє самовільне осадження міді на сталеві деталі й відповідно до електрохімічного формування покриттів з незадовільною адгезією до підкладки. Відомо, що для запобігання такого небажаного процесу використовують попереднє електрохімічне міднення з пірофосфатного електроліту за великого співвідношення концентрацій $[P_4O_7^{4-}][Cu^{2+}]$.

2. На підставі чого стверджується “Однією з найбільш важливих характеристик олововмісних електролітів є характер протікання окисно-відновних реакцій, пов’язаних з окисненням сполук Sn(II) киснем повітря та взаємодією сполук Sn(II) зі сполуками Cu(II) (с.121)”. Адже, відомі промислові електроліти, що містять сполуки Sn(II) зі сполуками Cu(II) відзначаються високою експлуатаційною стійкістю на повітрі.

До розділу 4.

1. Використання тваринного клею в електролітах (с. 212) маловірогідно у сучасному гальванічному виробництві. Адже, його нестабільний склад і невисока електрохімічна стійкість ускладнюють коригування електролітів.

2. Не зазначено діапазону зміни концентрації компонентів електроліту за яких забезпечується кероване осадження багатошарових бінарних

металевих покриттів заданого складу та структури. Відсутній комплексна залежність властивостей покриттів від вмісту в них компонентів і структури.

До розділу 5.

1. С. 274. "... утворення бульбашок водню в процесі електролізу збільшує опір електролізера, що пов'язано з екрануванням активних місць. ... бульбашки легше відриваються від поверхні, що містить грані". Чому для запобігання такого негативного ефекту не передбачені відомі прийоми – перфоровані електроди (за аналогією ОРТА), вібрація електродів.

До розділу 6.

1. Чому пірофосфатно-аміакатний електроліт названо полілігандним (с. 361), а не дилігандним?

До розділу 7.

1. Пропонуючи електроліти для електрохімічного осадження сплавів, концентрацію компонентів наведено без зазначення діапазону. Адже, у прикладній гальваніці за тривалої експлуатації необхідно враховувати зміну концентрацій й відповідно допустимі межі.

2. Не зазначено як на практиці реалізувати зміну значень густин струмів під час нанесення бінарних багатошарових металевих покриттів, зважаючи на вимоги повної автоматизації сучасного гальванічного виробництва.

3. Електроліт осадження багатошарового покриття Zn-Ni за рН = 9.0-9.5 містить солі амонію й, отже, вільний аміак. Як за таких умов нікелеві аноди перебувають у пасивному стані, а цинкові у напівпасивному (с. 358).

Загальні зауваження.

Дисертант не завжди дотримується номенклатури: сірчано кислому електроліті (с. 95) замість сульфатному, сірчаної кислоти (сс. 190, 170, 368) замість сульфатної, етілендіамінтетраоцтової кислоти (с.с. 111, 121) замість етілендіамінтетраацетатної, окислюється (с. 187) замість окиснюється.

