

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Смирнової О.Ю. «Удосконалення технології формування оксидних шарів на сплаві титану ОТ4–0», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Дисертація Смирнової О.Ю. присвячена удосконаленню технології формування оксидних шарів на титані та сплаві титану ОТ4–0, розробці електролітів та режимів формування оксидних покриттів, які характеризуються підвищеними каталітичними та захисними властивостями за рахунок модифікування оксидних шарів сполуками церію, цирконію, молібдену та міді.

1. Актуальність теми дисертації.

Стрімкий розвиток промисловості потребує розробки нових та удосконалення існуючих технологій обробки поверхні металів та сплавів для надання певних функціональних властивостей. Широкого використання здобули титан та сплави на його основі завдяки своїм властивостям: їх використовують як каталізатори, вони мають високі захисні властивості та підвищену зносостійкість.

Можливість удосконалення функціональних властивостей за рахунок поверхневої модифікації, розробка електролітів та режимів формування таких оксидних покриттів на титані та його сплавах є актуальним і своєчасним науково-практичним завданням.

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХПІ» у межах держбюджетних НДР МОН України: «Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергій 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), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

3. Наукова новизна результатів роботи.

Вперше методом мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0 у сульфатнокислих електролітах одностадійно синтезовано оксидні композиції $\text{Ti/TiO}_x\cdot\text{CeO}_y$, $\text{Ti/TiO}_x\cdot\text{CeO}_y\cdot\text{ZrO}_z$, $\text{Ti/TiO}_x\cdot\text{CeO}_y\cdot\text{ZrO}_z\cdot\text{CuO}_n$, що мають високу адгезію до основи та характеризуються розвиненою поверхнею і поруватістю.

Експериментально визначено, що керування складом та властивостями оксидів на сплаві титану ОТ4–0 здійснюється варіюванням концентрації H_2SO_4 в інтервалі 0,5–1 моль/дм³, Ce^{3+} -іонів – в межах 0,05–0,1 моль/дм³, Zr^{4+} -іонів – в межах 0,01 – 0,1 моль/дм³, Cu^{2+} -іонів – в межах 0,01–0,05 моль/дм³, густини струму поляризації 5–30 А/дм².

Виявлено, що мікротвердість поверхні сплаву титану ОТ4–0, після МДО у сульфатній кислоті зростає у 5 разів при додаванні до електроліту солей церію, цирконію та міді. Показано, що присутність в оксидному покритті сполук цирконію

та молибдену призводить до зниження провідності покриття, а також забезпечує їх цілісність при температурі до 700 °С;

Експериментально встановлено, що температура реакції конверсії СО за присутності сформованих на сплаві титану ОТ4–0 оксидних композицій $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ знижується до 140 °С за рахунок наявності сполук міді та цирконію, які сприяють підвищенню рухливості кисню.

Вперше запропоновано технологічні схеми оксидування сплаву титану ОТ4–0 для одержання оксидних композицій, що забезпечують підвищення мікротвердості, каталітичної активності та корозійної стійкості.

4. Значення одержаних результатів.

Одержані у роботі наукові результати є науковою основою для удосконалення технології оксидування для синтезу оксидних композицій із каталітичними та захисними властивостями. Запропонована технологія мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0 забезпечує одностадійне формування оксидних композицій $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$, які характеризуються високою каталітичною активністю та низькою температурою реакції конверсії СО (патенти України № 87365, 107117, 100387). Запропоновані електроліти та режими оксидування дозволяють одержувати на сплаві титану ОТ4–0 міцно зчеплені покриття, які не відшаровуються та є стабільними до температури 700 °С (патент України №100330).

Результати досліджень використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» при підготовці навчальних курсів та видання навчально-методичного посібника для студентів спеціальності 6.05130109 «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі».

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

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням сучасних методів досліджень (фізико-хімічними, фізичними та електрохімічними), відповідністю експериментальних даних головним положенням теорії електрохімічних процесів. Обґрунтованість наукових положень і висновків підтверджена актом їх використання у навчальному процесі.

Ефективність запропонованих технологій оксидування доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань термостабільних оксидних композицій у ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» (м. Харків) та церійвмісних оксидних композицій із підвищеною мікротвердістю у ПАО «УКРНАФТОХІМПРОЕКТ» (м. Харків). Матеріали на основі церійвмісних оксидних композицій використані у конструкції каталізатору для очищення продуктів згоряння дизельного палива виробництва ООО «УкрспецЕко», (м. Харків).

6. Повнота викладення наукових положень дисертації в опублікованих працях

Основний зміст дисертації достатньо повно відображено у 36 наукових публікаціях, з них: 8 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті в іноземних фахових періодичних виданнях, 2 з яких рецензуються у наукометричній базі Skopus, 4 патенти України, 20 – у матеріалах конференцій. Найважливіші положення та висновки дисертації доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях міжнародного та вітчизняного рівня. Аналіз опублікованих наукових праць дає можливість зробити висновок, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, яка викладена на 162 сторінок і складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку джерел інформації (150 найменувань на 20 сторінках), додатків (6 додатків на 18 сторінках). Робота містить з них 69 рисунків по тексту та 19 таблиць.

Основний зміст дисертації викладено послідовно від аналізу науково-технічної інформації щодо сплавів титану, методів їх оксидування, поширених електролітів і режимів, уявлень про можливі механізми утворення оксидних покриттів та їх функціональні властивості через дослідження впливу складу електроліту та технологічних умов оксидування на функціональні та каталітичні характеристики отриманих матеріалів, до запропонування технологічних схем одержання захисних покриттів методом анодування та каталітично-активних покриттів методом мікродугового оксидування.

Дисертацію написано українською мовою. Тема, зміст дисертації та автореферату відповідають паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія.

7. Зауваження.

До дисертаційної роботи є наступні зауваження:

1. З метою надання каталітичних властивостей, окисовані зразки сплаву титану, просочені розчинами гідроксидів церію, цирконію та міді, піддавали термообробці протягом трьох годин при температурі 400°C. Такий вибір режиму термообробки в дисертації не обґрунтовано, тому не зовсім зрозуміло, зміни у структурі яких саме сполук очікувались: вихідного сплаву титану після оксидування, чи у модифікуючих компонентах. Можна було б навести рентгенограми покриттів до та після термообробки.
2. На стор. 42 дисертації автор стверджує, що при густині струму більше, ніж 5 А/дм² спостерігається руйнування матеріалу аноду, тому подальше формування МДО-покриттів унеможливується. Однак далі, в тому ж абзаці наведено діапазон робочих густин струму, максимальне значення якого 55 А/дм². Скоріш за все, автором зроблена опечатка.
3. На мій погляд, не зовсім коректним є використання виразу «кінетика формування...» у назві розділу 3.1.2. «Кінетика» має на увазі визначення кінетичних параметрів, які визначають швидкість процесу (струм обміну,

- нахил поляризаційної кривої, або інш.). У дисертації показано вплив густини струму, складу електроліту на значення напруги іскріння та напруги формування МДО-покриттів. Але це не можна назвати кінетичними параметрами, це, скоріше, технологічні параметри процесу.
4. У розділах 3.2. та 3.3. не наведено технологічних умов, за яких отримано зразки, для яких порівнюється структура та корозійна поведінка. Взагалі, доцільним було б дослідити, як саме змінюється товщина плівки, її структура та склад в залежності від густини струму, напруги формування та інших технологічних параметрів, а не тільки при зміні модифікуючого компоненту. Слід пам'ятати, що ці макроструктурні характеристики також впливають на каталітичні чи захисні властивості кінцевого продукту.
 5. Оскільки в дисертації не наводяться цифрові значення товщини оксидних покриттів та величини пористості, висновок 6.3.1. (стор. 122) є не обґрунтованим.
 6. Використання імпедансної спектроскопії потребує дуже чіткого розуміння фізичного смислу кожного елементу еквівалентної схеми.
 - Перед вибором будь-якого рівняння для визначення параметрів еквівалентної схеми, необхідно обґрунтувати саму еквівалентну схему. Нажаль, в дисертації та авторефераті її не наведено, що дуже ускладнює сприйняття інформації.
 - Автором вводяться деякі елементи, фізичний смисл яких не зрозумілий. Наприклад, на стор. 89 вводиться параметр Z – еквівалентний послідовний опір (рівняння 4.1.). Але так само називається і параметр R_s у рівнянні 4.3.
 - Класичним «експериментальним графіком» при імпедансних вимірюваннях є залежність опору та ємності від частоти змінного струму (діаграми Найквіста), аналіз яких дає інформацію різного характеру. Тому не зрозуміло, яким чином отримані «експериментальні графіки залежності $\tan \delta$ від частоти...» де $\tan \delta$ – тангенс кута активних витрат. Також автор не дає визначення фізичних явищ чи процесів, які визначаються на графіках як тангенс кута нахилу. Також не наведено пояснень таким параметрам, як «активні» та «діелектричні витрати», «опір витоку по дефектах і провідним включенням оксидного шару»? Як ці параметри було розраховано та яким елементам еквівалентної схеми вони відповідають?
 - Без наведення еквівалентної схеми та визначення фізичного смислу кожного параметру висновок 4.7.6 виглядає необґрунтованим.
 7. Висновок 6 (стор. 124 дисертації та стор. 14 автореферату) не є науковим висновком по роботі. Він відноситься до наукового та практичного значення роботи.
 8. У тексті дисертації зустрічаються невдалі вислови чи незрозумілі визначення (наприклад, на стор. 33 «Вимірювання проводилися з поляризацією робочого електрода при стаціонарному потенціалі, що встановився протягом 1 години.», замість «... через 1 годину після виходу на стає значення»; на

стор. 55 «У розділі 3.4. методом просочення були одержані ...» замість «У розділі 3.4. описано зразки, одержані методом просочення» та інш.); іноді використовуються різні позначення одного і того ж процесу (наприклад, «напруга формування» та «напруга формовки») чи параметру (наприклад, при позначенні вісі інтенсивності та куту відбиття на рентгенограмах, рис. 3.7, стор. 49; рис. 4.25, стор. 79; рис. 5.6, стор. 106) та інш.

Разом з цим, зауваження, які були зроблені по тексту дисертації, критично не впливають на загальне позитивне враження від роботи Смирнової О.Ю., є суб'єктивною думкою опонента та підкреслюють науковий інтерес до даної теми.

8. Висновки

Дисертаційна робота Смирнової О.Ю. є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Одержані в роботі нові науково обґрунтовані результати є суттєвими для розвитку хімічної промисловості в напрямку розробки електролітів та режимів формування оксидних покриттів, що характеризуються підвищеними каталітичними та захисними властивостями за рахунок модифікування оксидних шарів сполуками церію, цирконію, молібдену та міді.

З урахуванням вищевикладеного, вважаю, що за змістом, актуальністю, новизною, рівнем виконання, практичним значенням одержаних результатів і їх обґрунтованістю, дисертаційна робота Смирнової Олександри Юріївни відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. №567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор 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 електрохімічних
та природоохоронних технологій

Ю.В.Поліщук

Підпис засвідчую
Вчений секретар
Державного вищого навчального закладу
«Український державний
Хіміко-технологічний університет»,
к.т.н., доцент



5

О.В. Охтіна