

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Овчаренко Ольги Олександрівни

“КОМПОЗИЦІЙНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ МІДІ ТА НІКЕЛЮ, МОДИФІКОВАНІ УЛЬТРАДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ”,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – “Технічна електрохімія”

Актуальність роботи.

Композиційні електрохімічні покриття (КЕП) є одним із типів гальванотехнічних покриттів, які забезпечують низку функціональних властивостей поверхні металевих виробів, деталей, зокрема таким: підвищені твердість, зносостійкість, антифрикційність й корозійну тривкість; задані каталітичні та магнітні характеристики. Властивості КЕП визначаються складом електролітів-суспензій та, насамперед, природою дисперсної фази й геометрією її частинок. В останнє десятиліття спостерігається інтенсивне вивчення взаємного впливу нанорозмірних частинок (наповнювача) на властивості композитного матеріалу, зокрема на властивості КЕП. Зважаючи на суттєві переваги функціональних характеристик нанокompозитів, перспективними є КЕП із нанорозмірними та наноструктурними наповнювачами. Тому вдосконалення технології нанесення композиційних електрохімічних покриттів із нанорозмірними частинками алюмінію оксиду із встановленням кінетичних закономірностей їх осадження та функціональних властивостей таких КЕП є актуальним науково-практичним завданням, що покладено в основу дисертаційної роботи О.О. Овчаренко.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується її спрямованістю на розв'язання таких держбюджетних тем МОН України: “Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурних покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих

технологій” (ДР № 0110U001244) та “Розробка інноваційних технологій функціональних наноматеріалів для підвищення ресурсу, корозійного і механічного опору та відновлення металевих виробів” (ДР №0115U000532).

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи О.О. Овчаренко забезпечується багатостороннім і творчим аналізом джерел наукової та науково-технічної літератури з методів нанесення композиційних електрохімічних покриттів, залежності їх функціональних властивостей від умов осадження. Особливий наголос зроблено на впливі природи наповнювача, геометрії його частинок, зокрема нанорозмірності на фізико-хімічних характеристиках композиційних електрохімічних покриттів.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих дисертантом висновків підтверджується використанням таких фізичних і фізико-хімічних методів досліджень: методу лінійної вольтамперометрії для встановлення кінетичних параметрів електродних реакцій; рентгенівської фотоелектронної мікроскопії для визначення складу КЕП; сканівної електронної мікроскопії для виявлення морфології поверхні покриттів; атомно-силової зондової мікроскопії для вивчення стану поверхні отриманих композиційних покриттів.

Це, а також сучасні методи оброблення результатів експериментальних досліджень дало змогу дисертанту одержати нові важливі наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки. Основні наукові положення та рекомендації, сформульовані у дисертації, підтверджено позитивними результатами дослідно-промислових випробувань, осаджених КЕП – мідь-алюмінію оксид та нікель-алюмінію оксид.

Наукова новизна.

Вагомим науковим результатом роботи дисертанта можна вважати встановлення складу електролітів-суспензій міднення та нікелювання з вмістом нанорозмірних частинок Al_2O_3 у формі гідрозолу та виявлення впливу концентрації фази наповнювача на механічні властивості отриманих композиційних покриттів.

Виявлено вплив вторинної фази на закономірності катодного процесу утворення композитів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ і встановлено, що введення гідрозолу до складу базових електролітів зумовлює зростання граничної густини струму для нікелевих композитів при практично незмінній швидкості процесу у випадку мідних.

Важливим є встановлення того, що із введенням фази алюмінію оксиду у КЕП відбувається зменшення розмірів кристалітів, що зумовлює підвищення майже вдвічі параметрів міцності покриттів – мікротвердості, межі міцності та текучості при незначному зниженні пластичності матеріалу.

Цінним є подальший розвиток уявлення про закономірності електроосадження композиційних електрохімічних покриттів, що включають нанорозмірний алюмінію оксид.

Практичне значення дисертаційної роботи.

Практична цінність розробленої технології базується на позитивних результатах дослідно-промислових випробувань фізико-механічних властивостей композиційних покриттів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ в лабораторії НМК ДП “Харківське агрегатне конструкторське бюро” (м. Харків).

Підтвердженням практичної значимості розроблених електролітів й умов їх нанесення є 3 патенти України на корисні моделі.

Важливе практичне значення має використання результатів наукових досліджень дисертанта у навчальному процесі кафедри фізичної хімії НТУ “ХПІ” у викладанні окремих розділів навчальних курсів “Фізична хімія” і “Поверхневі явища та дисперсні системи”.

Оформлення дисертаційної роботи.

Автор у першому розділі виклав аналіз існуючих джерел науково-технічної інформації з нанесення композиційних електрохімічних покриттів, що містять нанорозмірні частинки неметалевої фази (наповнювача), зокрема такі: фулерени, вуглецеві нанотрубки та нановолокна, оксидні нанотрубки, металеві нановолокна й нанострижні, наночастинки сферичної та нерегулярної форми алмазу, графіту, нітридів, боридів, оксидів.

У другому розділі наведено опис використаних реактивів, матеріалів, апаратури, методик експериментів із нанесення композиційних покриттів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, їх аналізу та обробки експериментальних даних. У третьому – б наведено результати досліджень із формування КЕП за використання мікророзмірних частинок алюмінію оксиду (корунду) та впливу вторинної фази на фізико-механічні й фізико-хімічні властивостей отриманих композиційних покриттів. У четвертому розділі описано закономірності осадження композиційних покриттів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ з електролітів, що містять нанорозмірні частинки алюмінію оксиду. П’ятий розділ включає матеріал експериментальних досліджень з топографії поверхні осаджених композиційних покриттів на основі міді та нікелю, що містять нанорозмірні частинки алюмінію оксиду, їх фізико-механічних властивостей. Показано залежності останніх від вмісту алюмінію оксиду.

Дисертація написана у логічній послідовності за використання джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою дисертації.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації викладено у 28 наукових публікаціях, в які входять 7 статей у наукових фахових виданнях, з яких 5 статей в іноземних фахових журналах (чотири у журналах наукометричної бази Scopus), 3 патенти України на корисну модель. Апробацію матеріалів дисертаційної роботи проведено на 18 наукових і науково-технічних конференціях, результатами чого є тези.

Дисертаційна робота О.О. Овчаренко є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі удосконалення технології нанесення композиційних покриттів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ з електролітів, що містять нанорозмірні частинки алюмінію оксиду.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Зауваження до дисертації.

1. До розділу 1. Огляд літератури, наведений у главі 1, включає 114 посилань, з яких тільки 6 (5 %) публікацій в англomовних виданнях, а новітньої літератури за останні 5 років – 8 (7 %). Так, описуючи методи отримання композиційних матеріалів (підрозділ 1.1), використано надто багато посилань на літературу, якій понад 10 років (30 із 37). Застарілими є література з курсів колоїдної хімії (посилання [130, 131] за 1964 та 1975 рр. відповідно), з аналізу нових композиційних покриттів ([4] за 1977 р.), з досліджень методами електронної мікроскопії ([167, 168]) за відповідно 1983 і 1961 рр.

Не оправдано детально описані електроліти міднення (1.5.1) та нікелювання (1.5.1), що ґрунтовно вивчають у курсі “Технічна електрохімія” на рівні бакалаврату.

До розділу 2. Описуючи геометрію робочих електродів та протиелектродів, не зазначено чому електроди з міді та нержавіючої сталі мали форму еліпса (с. 40).

Із фрази "... мідні та нікелеві композити у вигляді фольги ..." (с. 41) не зрозуміло звідки остання. Адже, електролітичну металеву фольгу як продукт необхідно "знімати" з поверхні підкладки, про що у розділі не зазначено. Водночас на с. 44 вказано про нанесення композиційних покриттів на основі міді та нікелю товщиною 20...50 нм.

Вміст компонентів електролітів пірофосфатного міднення (табл. 2.1) та сульфаматного електроліту нікелювання (табл. 2.2) для нанесення композиційних покриттів наведено у г/дм³, тоді як для кінетичних досліджень процесів осадження КЕП на основі міді та нікелю – у моль/дм³ (с. 43). До того ж концентрації однакових компонентів у відповідних електролітах не співпадають. Наприклад, концентрація іонів Купруму для нанесення покриттів (табл. 2.1) дорівнює 0,28...0,36 моль/дм³, тоді як для кінетичних досліджень – 0,01...0,1; Н₃ВО₃ 0,4...0,6 моль/дм³ (табл. 2.2) і відповідно – 0,01...0,1.

До розділу 3. Не аргументована необхідність нанесення КЕП за використання титану(IV) оксиду (с. 62).

На рис.3.2-3.5 не зазначені масштабні відрізки, а в підписах до них нема значення збільшення, що знижує їх інформативність. У підписах та в тексті дисертації використано терміни "композити" (рис.3.2, 3.4, 3.5) та "фольга" (рис.3.3) без пояснення їх відмінності.

Фраза у висновку 3.6.3 та тексті розділу "... Композити нікелю проявляють більш високі значення міцнісних характеристик порівняно із композитами на основі міді. ... " містить завідомо очікуваний результат. Адже, нікель значно переважає мідь за твердістю та зносостійкістю.

До розділу 4. Не аргументована необхідність дослідження кінетичних закономірностей іонів Купруму з дифосфатного електроліту (4.1), зважаючи на те, що останній детально вивчений і десятиліттями має практичне застосування. Аналогічно й нікелювання з сульфатних і сульфаматних електролітів.

Відсутні значення катодного виходу за струмом під час нанесення композиційних покриттів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ з електролітів, що містять нанорозмірні частинки алюмінію.

Нема інформації щодо стійкості гідрозолу, зміни дисперсності протягом тривалої експлуатації електроліту, а також методики підтримування його постійного вмісту в електроліті, що враховує умови роботи гальванічних цехів.

Не зазначено вплив гідрозолу на анодну поведінку відповідно нікелю та міді в досліджуваних електролітах, зокрема на швидкість їх розчинення, анодні виходи за струмом.

До розділу 5. Наночастинки алюмінію оксиду та їх агломерати у композиційних покриттях $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ характеризується терміном “армуючі”, тоді як фактично це “наповнювачі”, “друга фаза”. Функцію армування виконують нанонитки, нановолокна, нанотрубки.

Аналізуючи результати атомно-силової мікроскопії поверхні нанесених КЕП (5.2.3), не зазначено впливу товщини композиційного покриття на характер 2D і 3D карт поверхні. До того ж на рис.5.13-5.22 не вказано якої товщини покриття досліджено.

Не пояснено мети використання композиційного покриття $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ як протикорозійного у лужних середовищах. Адже, відомо, що нікелеві покриття стійкі у лужних розчинах, що використовують для виготовлення анодів в електролітах знежирення, покриття робочої поверхні реакторів, медичного обладнання та інструментів, які експлуатують за $\text{pH} > 7$.

Висновки.

Зазначені вище зауваження не знижують позитивної оцінки дисертаційної роботи Овчаренко О.О.

Дисертаційна робота “Композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю, модифіковані ультрадисперсними частинками” за актуальністю, науковою новизною одержаних результатів і висновків, їх достовірністю та практичною значимістю, обсягом цілком відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 до кандидатських дисертацій, а її автор – Овчаренко Ольга Олександрівна заслуговує присудження їй наукового ступеня 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” опонент




Р.Б. Брилинський