

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Овчаренко Ольги Олександрівни** “Композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю, модифіковані ультрадисперсними частинками”, що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

### **1. Актуальність теми дисертації**

Композиційні електрохімічні покриття є одним із різновидів матеріалів, які використовуються для надання поверхні металевих конструкцій особливих властивостей, таких, як зносостійкість, жаротривкість, магнітні та антифрикційні властивості тощо. Формування композитів відбувається внаслідок інкорпорації дисперсної фази в металеву матрицю під час електролізу в суспензійних електролітах. Визначальним чинником, який обумовлює зміни в структурі металевої матриці і впливає на структурнозалежні властивості є розмір частинок дисперсної фази. Нанорозмірні оксиди, карбіди, нітриди металів, які можуть бути використані в якості армуючої фази, навіть в невеликій кількості чинять значний вплив на фізико-хімічні властивості одержуваних композитів.

До найбільш поширених композитів відносяться покриття на основі нікелю та міді, що обумовлено цінними властивостями цих металів. Важливим аспектом в формуванні композиційних матеріалів є збереження пластичності металу, що можливо при включенні до складу матриці незначної кількості дисперсної фази. Отже, удосконалення технології одержання композиційних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих ультрадисперсними частинками, та встановлення кінетичних закономірностей їх електроосадження і функціональних властивостей осадів є актуальною науково-практичною задачею.

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

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії НТУ“ХПІ” у рамках завдань 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).

### **3. Наукове і практичне значення отриманих результатів**

Результати теоретичних і експериментальних досліджень є науковим підґрунтям створення нових технологій електрохімічного осадження композиційних покриттів на основі міді та нікелю, армованих ультрадисперсними частинками  $Al_2O_3$ , що задовольняють вимогам забезпечення мінімальної маси конструкцій, максимальної міцності, надійності і довговічності деталей механізмів при роботі в умовах значних навантажень, високих температур та агресивних середовищ. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань в лабораторії НМК ДП “Харківське агрегатне конструкторське бюро”, (м. Харків) та 3 патенти України на корисні моделі №88995, №88976 та №88994 підтверджують актуальність та важливість запропонованої технології для потреб технічної електрохімії в різних галузях промислового комплексу.

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ “ХП” при викладанні окремих розділів навчальних курсів “Фізична хімія” і “Поверхневі явища та дисперсні системи”.

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

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням сучасних електрохімічних та фізичних методів досліджень, проведенням фізико-механічних випробувань, точністю вимірювання та великим обсягом взаємоузгоджених експериментальних даних. Математичну та графічну обробку результатів досліджень здійснювали з використанням ліцензійного і розробленого здобувачем для виконання дисертаційної роботи програмного забезпечення. 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 композиційних електрохімічних покриттів на основі міді та нікелю, модифікованих ультрадисперсними частинками, які характеризуються поліпшеними показниками міцності.

Наукова новизна у повній мірі підтверджена результатами теоретичних і експериментальних досліджень. До нових результатів, що одержані особисто здобувачем, слід віднести:

– розробку способу диспергування частинок алюміній оксиду за рахунок часткової хімічної взаємодії з дисперсійним середовищем при  $\text{pH} \geq 13$  з одержанням гідрозолу алюміній оксиду;

– визначення оптимальних складів електролітів міднення та нікелювання за вмістом гідрозолу нанорозмірних частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які забезпечують одержання покриттів з підвищеними характеристиками механічних властивостей;

– встановлення характеру впливу дисперсної фази на закономірності електроосадження композитів  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ , який полягає у збільшенні граничної густини струму для нікелевих композитів внаслідок зниження локального залуження і пасивації катоду через участь гідроксид-іонів у міцелоутворенні та поглинанні їх колоїдною частинкою гідрозолу, при практично незмінній швидкості процесу у випадку мідних покриттів;

– встановлення ефекту зменшення розмірів кристалітів покриттів із введенням дисперсної фази, що обумовлює підвищення майже вдвічі параметрів міцності композитів – мікротвердості, межі міцності та текучості при незначному зниженні пластичності матеріалу порівняно із чистим металом

## **5. Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях**

Матеріали дисертації відображено у 28 наукових публікаціях, з них 2 статті у наукових фахових виданнях України, 5 статей в іноземних фахових виданнях, з яких 4 – входять до наукометричної бази Scopus; 3 патенти України на корисну модель. Найважливіші положення та висновки дисертації доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях міжнародного та вітчизняного рівня і висвітлені у 18 тезах доповідей. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, викладеної на 169 сторінках, яка складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури (176 найменувань на 17 сторінках), 4 додатків (на 18 сторінках). Робота містить 65 рисунків по тексту; 16 таблиць по тексту.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу відомих з огляду літератури відомостей про об'єкт та предмет дослідження, через розробку способу синтезу гідрозолу алюміній оксиду в якості дисперсної

фази, встановлення закономірностей електроосадження композитів на основі міді та нікелю, експериментальну перевірку впливу концентрації дисперсної фази в електроліті на склад, морфологію і функціональні властивості одержуваних покриттів до практичної реалізації творчого доробку та формулювання висновків.

Дисертацію написано українською мовою, текст викладено загалом логічно та грамотно; вона є завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

Тема, зміст дисертації та автореферату відповідають паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія.

## **6. Зауваження**

До дисертаційної роботи є наступні зауваження:

1. В тексті дисертації зустрічаються граматичні помилки: "техніки" замість "техніці" (с. 7), "розробки" замість "розробці" (с. 7), "К галузям" замість "До галузей" (с. 7), "Переховані" замість "перераховані" (с. 7), "покритів" замість "покриттів" (с. 13), "змінюю чого" замість "змінюючого" (с. 17), "гідродинамічним" замість "гідродинамічним" (с. 21), "нанокристаличних" замість "нанокристаличних" (с. 24), "динамічному" замість "динамічному" (с. 36), "електролити" замість "електроліти" (с. 41), "пику" замість "піку" (с. 47), "лінійного" замість "лінійно" (с. 48), "Потенціали піку та напівдику" замість "Потенціали піку та напівпику" (с. 48), "неврівноваженим станом" замість "нерівноважним станом" (с. 68), "електоосадження" замість "електроосадження" (с. 95), "виделення водороду" замість "виділення водню" (с. 99), "гідроксиду" замість "гідроксиду" (с. 99), "пасивації" замість "пасивації" (с. 99), "переребігу" замість "перебігу" (с. 100), "Фридсберг" замість "Фридрихсберг" (с. 146), тощо. На с. 62, напевно помилково, згадується оксид титану, замість алюміній оксиду. В тексті дисертації зустрічаються повторення. Текст на с. 7 та с. 36 є ідентичним. Рисунки 5.5 і 5.8, 5.9 і 5.12 та 5.13 і 5.14 співпадають. Висновки до розділів помилково пронумеровані, як пункти, що зобов'язує подавати їх у відповідному переліку в змісті. Назва розділу 3 не співпадає з назвою, яка наведена в змісті. На рис. 3.2–3.5 відсутня масштабна лінійка. В таблиці 3.3 вказано невірне значення густини середовища, яке згідно з наведеними даними дорівнює густині дисперсної фази.

2. В дисертації зустрічаються невірні посилання. Наприклад, дисертант наводить рівняння Рендлса-Шевчика із посиланням на статтю 123. Danilov

F.I. Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte / F.I. Danilov, I.V. Sknar, Yu.E. Sknar // Russ. J. Electrochem. – 2011. – V. 47. – P. 1035 –1042, в якій це рівняння не згадується. Посилання 133 використовується тричі на с. 61 та с. 79 в абсолютно різних контекстах, включаючи перелік праць дисертанта.

3. На с. 55 дисертації вказується, що хімічний склад композитів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «Спрут» і похибка визначення вмісту компонентів становила  $\pm 1$  % (мас.). Проте, в дисертації немає даних, одержаних за допомогою цього приладу, і вміст дисперсної фази в композитах не перевищує 1 % (мас.).

4. Не зовсім коректним є порівняння результатів дослідження фізико-механічних властивостей композитів на основі міді та нікелю, одержаних за присутності в електроліті мікрочастинок корунду та нанорозмірних частинок алюміній оксиду, яке наведене в першому висновку на с. 131. Дослідження проводились в електролітах різних типів. В розділі 3 використовували сульфатні електроліти, а в розділі 5 сульфаматний електроліт для електроосадження нікелевих композитів і дифосфатний електроліт для одержання композитів на основі міді. Крім того, зазначені дані представлені в залежності від концентрації дисперсної фази в електроліті, а не в осадах, що робить таке порівняння дуже опосередкованим.

5. Кінетичні дослідження електроосадження нікелю і композитів на його основі, наведені в розділі 4, проводились за присутності в електроліті одномолярного розчину натрій сульфату. Максимальна концентрація сульфамат-аніону в цьому електроліті складала 0,2 моль/л. Враховуючи досить високе значення константи стійкості сульфатного комплексу нікелю, яке становить  $2,1 \cdot 10^2$ , слід з обережністю називати такий електроліт сульфаматним.

6. Дисертант вважає імовірним утворення в прикатодному шарі клоїдної фази нікель(I) гідроксиду за так званою класичною схемою (с. 99). Було б доцільно вказати посилання на класиків, які аргументовано довели реалістичність цієї схеми. Натомість, не викликає сумнівів можливість утворення в цьому випадку нікель(II) гідроксиду, адсорбція частинок якого на катоді може призводити до його пасивації.

## 7. Оцінка дисертації

Дисертаційна робота О. О. Овчаренко “Композиційні електрохімічні покриття на основі міді та нікелю, модифіковані ультрадисперсними частинками” є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи. Одержані в роботі нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в сукупності є суттєвими для розвитку хімічної галузі науки в напрямку створення технологій одержання композиційних електрохімічних покриттів, армованих нанорозмірними частинками, які характеризуються поліпшеними показниками міцності.

З урахуванням вищевикладеного, вважаю, що за змістом, рівнем виконання і новизною одержаних наукових результатів дисертаційна робота Овчаренко Ольги Олександрівни відповідає вимогам п.п. 9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 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,

старший науковий співробітник НДПХ

Державного вищого навчального закладу

“Український державний хіміко-технологічний  
університет”, старший науковий співробітник

 Ю. Є. Скнар

Підпис засвідчую

Вчений секретар

Державного вищого навчального закладу

“Український державний хіміко-технологічний  
університет”, к.т.н., доцент

 О. В. Охтіна

