

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Петренко Ліни Володимирівни

«Кінетика анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

1. Актуальність теми роботи та її зв'язок з науковими програмами.

Дисертаційна робота Петренко Л.В. виконана в області електрохімії, яка пов'язана з удосконаленням функціональних властивостей металів шляхом їх легування. Як відомо, сплавоутворення приводить не до простого адитивного змінення властивостей вихідних компонентів, а до утворення матеріалів з новими характеристиками, серед яких вагоме місце займає покращення їх корозійної стійкості.

Створення новітніх електрохімічних покриттів з високою корозійною стійкістю в заданих умовах експлуатації не можливе без розуміння механізму корозії сплавів. При цьому важливе значення має уявлення про закономірності початкових стадій анодного розчинення сплавів. Розчинення і пасивація сплавів є складними електрохімічними процесами, що включають низку паралельних і послідовних стадій, перебіг яких залежить від різних факторів. Важливим є виявлення закономірностей впливу фазового складу на кінетику анодних процесів у широкому діапазоні потенціалів. На підставі цих знань можна вирішити також зворотну задачу – встановлення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик. Це є найбільш актуальним у випадку тонких шарів електролітичних покриттів сплавами або незначної кількості легуючих компонентів у них, коли визначення фазового складу традиційним рентгенофазовим методом ускладнене. Крім того, електролітичні сплави можуть містити складні та наднасичені фази з непевною кристалічною структурою, що додатково ускладнює фазову ідентифікацію рентгенофазовим методом.

Таким чином, дисертаційна робота Петренко Л.В., що присвячена дослідженню кінетики і механізму початкових стадій анодного розчинення гальванічних цинкових сплавів та виявленню взаємозв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом, має науковий інтерес і безперечно є актуальною.

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Дослідження хімічних і кристалізаційних стадій при катодному осадженні та анодному розчиненні

металів» (2000–2002 рр., номер держреєстрації 0100U5241), «Дослідження термодинамічних і кінетичних аспектів електрохімічно сформованих поверхневих шарів на металах» (2003–2006 рр., номер держреєстрації 0103U000540), «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електронодонорних поверхнево-активних речовин» (2006–2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009–2011 рр., номер держреєстрації 0109U000125), «Полідерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність.

Петренко Л.В. виконано комплекс досліджень, спрямованих на встановлення взаємозв'язку між кінетикою і механізмом початкових стадій анодних процесів на гальванічних сплавах цинку (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Sn) і їх складових (Zn, Sn, Ni) та їх фазовим складом.

Вдале поєднання автором сучасних експериментальних методів (вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу і циклічна вольтамперометрія; титриметричний і спектрофотометричний аналізи, рентгенівська флуоресцентна спектроскопія; растрова електронна мікроскопія; рентгеноструктурний аналіз) та методів математичного моделювання дозволило отримати достатню кількість даних для досягнення поставленої мети, достовірність яких не викликає сумніву, незважаючи на складність об'єктів дослідження. Так, наприклад, виявлено, що хід анодних поляризаційних характеристик цинкових сплавів у лужних розчинах уже за малих концентрацій легуючої домішки (до 2 ат%) залежить від фазової будови сплавів. Зокрема, показано, що характерною особливістю гомогенної η -фази є те, що спад анодного струму перед повною пасивацією настає за більш додатних значень електродних потенціалів, ніж у разі індивідуального цинку і гетерогенних сплавів. Для гетерогенних сплавів спостерігається перерозподіл струмів парціальних стадій цинкової складової порівняно з індивідуальним цинком.

На підставі експериментальних даних сформульовано кінетичну й математичну моделі анодних процесів, які відбуваються на нікелевому електроді в кислих сульфатних розчинах. Встановлено, що кінетична модель дійсна й для лужних розчинів у разі врахування утворення $\text{NiO}(\text{OH})$ замість NiO_y ($1 < y < 2$) і зміни домінуючої форми іонів нікелю в розчині.

Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації,

обґрунтовані в повній мірі та підтверджені результатами експериментальних досліджень.

3. Наукова новизна.

До результатів, які характеризуються безперечною науковою новизною, слід віднести:

- вперше сформульовані узагальнені кінетичні схеми анодного розчинення і пасивації окремих компонентів сплавів (Zn, Sn, Ni) в розчинах електролітів;

- виявлено характер зміни термодинамічних і кінетичних параметрів процесів анодного розчинення індивідуальних компонентів цинкових сплавів унаслідок сплавоутворення;

- сформульовано математичну модель анодного розчинення і пасивації цинкових сплавів, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів з легуючим корозійностійким металом, яка враховує зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплавів унаслідок сплавоутворення і зменшення в ході анодної поляризації атомної частки цинку. У результаті моделювання знайдено пояснення явищ, які спостерігаються під час анодної поляризації η -фази цинкових сплавів;

- встановлено взаємозв'язок між анодними поляризаційними характеристиками на цинкових сплавах у лужних розчинах і їх фазовою будовою;

- показана можливість фазової ідентифікації сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах;

- у фазовому складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено ϵ -фазу, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану.

Одержані в роботі результати мають також і важливе практичне значення. Особливо слід відзначити виявлений дисертантом взаємозв'язок між анодними процесами на сплавах цинку та їх фазовим складом, який є підґрунтям для прогнозування корозійних властивостей сплавів на підставі їх фазового складу. Це дозволить направлено розробляти нові покриття гальванічними сплавами. Виявлений взаємозв'язок також можна використовувати для вирішення зворотної задачі – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик.

4. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

За темою дисертації опубліковано 20 наукових праць, у тому числі 10 – у журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України, одна

стаття – в закордонному науковому фаховому виданні, та 9 тез доповідей і матеріалів наукових і науково-технічних конференцій. Всі основні положення дисертації повною мірою відображені в опублікованих за участю автора роботах. Результати роботи пройшли достатню апробацію на наукових конференціях різного рівня.

Робота викладена на 172 сторінках, містить 56 рисунків і 17 таблиць, складається з вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 245 найменувань, чотирьох додатків.

Автореферат дисертації є ідентичним за своїм змістом до основних положень дисертації. Тема роботи відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

5. Зауваження до змісту дисертації

1. Занадто велика увага приділяється кінетичній схемі анодного розчинення нікелю в сульфатній кислоті. Під час розгляду анодних процесів на сплавах ці відомості практично не стали в нагоді. Чи був сенс такого докладного розгляду анодних поляризаційних характеристик нікелю?

2. У роботі нічого не говориться про те, як природа додаткового компонента може вплинути на електрохімічні властивості сплавів на основі цинку. Чи є гарантія, що закономірності анодного розчинення, виявлені для інтерметалідів цинк-нікель, будуть характерні і для інтерметалідів цинк-залізо, цинк-кобальт?

3. У роботі розглядаються сплави цинк-залізо, що складаються, як заявляє автор, з ϵ -фази. ϵ -фаза, як і η -фаза, є твердим розчином. Судячи з наведених даних, поляризаційні характеристики цих фаз значно відрізняються одна від одної, проте в тексті дисертації немає ніяких коментарів з цього приводу.

4. Здійснюючи моделювання анодного розчинення твердих розчинів (η -фази), зміну величин анодних струмів, яка спостерігається в результаті утворення твердих розчинів, автор пов'язує тільки зі зменшенням атомної частки цинку в сплавах. Про вплив інших факторів (зокрема кристалічної структури) в роботі йдеться «мимохідь», нечітко. Складається враження, що саме зміна концентрації цинку й викликала зменшення анодних струмів.

Вказані зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Петренко Л.В. і можуть розглядатися як побажання подальшого удосконалення одержаних результатів у майбутній науковій діяльності.

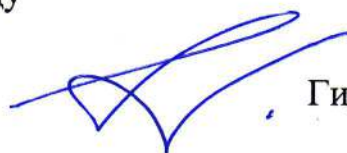
Висновки

Основні результати й висновки дисертації Петренко Л.В. є обґрунтованими та достовірними, є новими та одержані автором особисто. Дисертація викладена українською мовою, структура роботи відповідає її меті. Дисертація написана грамотно, акуратно оформлена, має достатню кількість графічного матеріалу, всі результати і положення мають чітку аргументацію і підтверджені експериментально.

Дисертація Петренко Л.В. є завершеною науковою працею, що містить низку нових наукових результатів, які в сукупності вирішують актуальну наукову задачу встановлення закономірностей початкових стадій анодного розчинення гальванічних цинкових сплавів, та виявленню взаємозв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом.

З урахуванням вище викладеного, вважаю, що дисертаційна робота Петренко Ліни Володимирівни на тему «Кінетика анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів» відповідає вимогам пп. 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 на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 - електрохімія."

Офіційний опонент, кандидат хімічних наук
(спеціальність 02.00.05 – електрохімія), с.н.с,
доцент кафедри фізичної хімії
Державного вищого навчального закладу
«Український державний хіміко-
технологічний університет»



Гиренко Д.В.

Підпис доцента кафедри
фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ
Гиренка Д.В. засвідчую:
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ
кандидат хімічних наук



Охтіна О.В.

*Відзнак надійшов до спеціалізованої вченої
ради 22 січня 2016 року
Вчений секретар ради [Signature] (В.С. Фроценко)*