

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
**НЕНАСТІНОЇ ТЕТЯНИ ОЛЕКСАНДРІВНИ**

“Електролітичні сплави і композити на основі кобальту з тугоплавкими металами для еко- і енерготехнологій”, що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

### **Актуальність теми дисертації її зв'язок науковими програмами**

Зменшення антропогенного впливу на довкілля є глобальною задачею світового масштабу. Нарощення промислового виробництва призводить до стрімкого збільшення обсягів токсичних викидів, які згубно діють на екосистему планети. Вирішення проблеми екологічного навантаження на природу внаслідок виробничої діяльності людства полягає у впровадженні двох напрямків екологізації промисловості. Це створення технологій зі зниженим рівнем шкідливого впливу на довкілля та розробка методів максимально повного знешкодження промислових викидів. Найбільшим викликом розвитку сучасної цивілізації є заміна традиційних викопних джерел енергії відновлювальними, що не шкодять довкіллю. Створення технологічних рішень в означених напрямках залежать від конструкційних матеріалів, що мають володіти заданими властивостями.

Найбільш керованим та прецизійним способом модифікації властивостей робочих поверхонь є їх електрохімічна обробка з нанесенням найрізноманітніших функціональних покриттів. Підвищення їх фізико-механічних та каталітичних характеристик досягається формуванням складних багатокомпонентних систем, зокрема зі сплавів металів тріади заліза з d<sup>2,4</sup>-елементами (молібден, вольфрам і цирконій) та композиційних електролітичних покриттів на їх основі. Втім проблема керування складом і морфологією поверхні потрійних електролітичних сплавів, зокрема кобальту, з тугоплавкими металами для забезпечення заданого рівня функціональних властивостей, наразі залишається не вирішеною. Проблемним є і забезпечення агрегативної стійкості електролітів-суспензій для електроосадження композитів.

Вочевидь, з огляду на науково-технічний поступ, на часі є розв'язання науково-практичних проблем з розробки теоретичного підґрунтя для створення електрохімічних технологій покриттів для зміцнення та захисту від корозії поверхонь виробів, надання їм електро- та фотокаталітичних

властивостей по відношенню до процесів синтезу цільових продуктів та деструкції токсинів в царині еко- і енерготехнологій.

Враховуючи це дисертаційна робота Ненастіної Т. О., яка спрямована на розв'язання важливої науково-практичної проблеми з розробки наукових основ катодного осадження багатокомпонентних сплавів і композитів на основі кобальту з агрегативно стійких і стабільних розчинів електролітів і гнучкого керування складом а, відповідно, і функціональними властивостями матеріалів є безсумнівно актуальною.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в межах держбюджетних тем МОН України: «Створення новітніх технологій наноструктурних матеріалів з підвищеним ресурсом, корозійним та механічним опором для виробів подвійного призначення» (ДР № 0116U000920), «Створення новітніх наноструктурних функціональних матеріалів на основі композитів і багатокомпонентних електролітичних сплавів металів тріади заліза для еко- та енерготехнологій» (№ ДР 0118U002051), «Розробка наукових основ технології наноструктурованих функціональних тонко-плівкових матеріалів подвійного призначення на основі електролітичних сплавів і композитів» (ДР 0120U001006).

### **Загальна характеристика роботи, її структура та зміст**

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації складає 358 сторінок; з них 160 рисунків по тексту, 3 рисунки на 2 сторінках; 35 таблиць по тексту, 2 таблиці на 3 сторінках; список використаних літературних джерел із 330 найменувань на 43 сторінках; 8 додатків на 42 сторінках. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації. Основний зміст дисертації викладено чітко та послідовно.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дисертації, актуальність виконаного дослідження, визначені його мета і основні задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів, одержаних в дисертаційній роботі. Описано об'єкти дослідження і використані методи, означено особистий внесок здобувача. Наведено перелік конференцій, на яких проведено апробацію результатів наукових досліджень дисертанта та показано зв'язок наукових досліджень з держбюджетними науково-дослідними роботами, які виконувались на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

*Перший розділ* присвячено критичному аналізу літератури за темою дисертаційної роботи. Висвітлено основні відомості щодо фізико-хімічних та

механічних властивостей і галузей застосування покривів на основі сплавів і композитів металів підгрупи феруму з тугоплавкими металами, складу електролітів та режимів синтезу багатокомпонентних покривів на основі кобальту, особливостей спільного осадження у сплави з молібденом та вольфрамом. Обґрунтовано необхідність використання полілігандних електролітів при електроосадженні багатокомпонентних сплавів кобальту за використання оксомолібдатів і вольфраматів. Окреслено науково-технічну проблему і запропоновано шляхи її розв'язання.

*Другий розділ* містить інформацію про матеріали та обладнання, методи досліджень та обробки даних. Кінетичні закономірності процесів сумісного осадження металів та окиснення спиртів досліджували методами вольтамперометрії з лінійним та циклічним розгорненням потенціалу. Розсіювальну здатність електролітів визначали в комірці Хулла. Електропровідність електролітів визначали із застосуванням приладу CLR E7-13. Склад та константи нестійкості комплексів визначали потенціометричним методом. Визначення кількісного складу покривів проводили методами рентгенофлуоресцентної та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Розмір зерен та асоціатів, шорсткість та ступінь розвинення поверхні досліджено методом атомно-силової зондової мікроскопії. Мікротвердість покривів визначали методом вдавлювання алмазної піраміди. Корозійну стійкість синтезованих матеріалів визначали методом поляризаційного опору за результатами реєстрації та обробки анодних і катодних вольтамперограм у середовищах різної кислотності, верифікацію результатів корозійних тестів здійснювали методом спектроскопії електродного імпедансу. Каталітичну активність матеріалів оцінювали за значенням густини струму обміну в модельній реакції електролітичного виділення водню. Фотокаталітичну активність композиційних покривів оцінювали за зміною забарвлення розчину метилового жовтогогарячого при його опроміненні за присутності композиту. Експериментальну частину дисертаційної роботи виконано на кафедрі фізичної хімії НТУ “ХП”.

У *третьому розділі* наведено результати експериментальних досліджень з визначення складу та констант нестійкості моно- і білігандних комплексів компонентів сплавів. Досліджена кінетика катодних реакцій електроосадження кобальту у сплави і композити з молібденом, вольфрамом та цирконієм. За результатами дослідження іонних рівноваг обґрунтовано використання цитратно-пірофосфатного електроліту для синтезу сплавів і композитів з широким діапазоном вмісту тугоплавких металів. Встановлено інтервали рН розчинів, в яких утворюються гетероядерні комплекси у системах  $\text{Co}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-MoO}_4^{2-}\text{-ZrO}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-ZrO}^{2+}$ , які містять депротоновані частинки лігандів та мономерні частинки оксометалатів. На підставі цього створено стабільні

електроліти для нанесення композиційних покриттів кобальтом з тугоплавкими металами. Досліджено закономірності комплексоутворення у системах, що містять  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  цитрат- і пірофосфат-іони, визначено склад і константи нестійкості моно- та білігандних комплексних сполук.

На підставі кінетичних критеріїв обґрунтовано механізм сумісного відновлення кобальту з молібденом та вольфрамом, як сукупність спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів гідрогену, які надано узагальненою схемою. Встановлено, що відновлення оксометалатів відбувається стадійно через утворення оксидів вольфраму(молібдену) змінної валентності з можливим подальшим їх відновленням як електрохімічно, так і хімічно ад-атомами гідрогену. Включення оксидів цирконію в склад покриттів відбувається внаслідок гідролізу у приелектродному шарі.

**Четвертий розділ** присвячено аналізу результатів експериментальних досліджень впливу складу електролітів, виду катодної поляризації, енергетичних і часових параметрів на елементний, фазовий склад і морфологію поверхні покриттів та обґрунтуванню раціональних режимів електролізу. Встановлено, що з цитратно-пірофосфатних електролітів осаджуються блискучі однорідні покриття  $\text{Co-Mo-WO}_x$  з високою адгезією до підкладки. Визначено оптимальні співвідношення компонентів електроліту та параметри електролізу для отримання якісних композиційних покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$ ,  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$ ,  $\text{Co-W-ZrO}_2$ . Доведено, що використання імпульсного струму забезпечує збагачення покриттів молібденом, вольфрамом і цирконієм при зменшенні вмісту кисню. Встановлено, що відновлення тугоплавких металів у покриття  $\text{Co-W-ZrO}_2$  і  $\text{Co-Mo-WO}_x$  відбувається конкурентно. Визначено значення розсіювальної здатності і питомої електропровідності електролітів осадження композиційних покриттів  $\text{Co-Mo-WO}_x$ ,  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$ ,  $\text{Co-W-ZrO}_2$ . За результатами електрохімічних вимірювань, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу обґрунтовано способи керування елементним, фазовим складом і структурою композиційних електролітичних покриттів.

У **п'ятому розділі** досліджено взаємозв'язок складу зі структурою, топографією поверхні та функціональними властивостями покриттів та висвітлено результати лабораторних випробувань макетних зразків.

Результати досліджень топографії КЕП  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  свідчать, що підвищення густини імпульсного струму сприяє вирівнюванню поверхні покриттів. Показано, що цирконій викликає підвищення шорсткості поверхні покриттів, що пов'язано із включенням відповідних оксидів до композиційного покриття, а вольфрам сприяє згладжуванню рельєфу поверхні за рахунок вбудовування в заглиблення поверхневого шару.

Доведено підвищення мікротвердості покриттів відносно показників окремих компонентів, причому найвищий показник мають системи Co-Mo-WO<sub>x</sub>. При підвищенні температури відбувається збільшення мікротвердості покриттів внаслідок збільшення вмісту тугоплавких компонентів.

Встановлено, що найвищу корозійну стійкість у кислому середовищі виявляють покриття Co-Mo-WO<sub>x</sub>, в лужному і нейтральному середовищі більш стійкі покриття Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub>.

Визначено кінетичні параметри реакції виділення водню на покриттях Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub>. На підставі аналізу кінетичних закономірностей запропоновано механізм виділення водню. Встановлено, що показники величини струму реакції виділення водню з розчинів різної кислотності на покриттях Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> співставні з аналогічними показниками для металів родини платини та проявляють вищу електрокаталітичну активність порівняно з індивідуальними металами.

Досліджено кінетику анодного окиснення метанолу на електродах з композиційними покриттями і виявлено участь проміжних оксидів металів в перенесенні кисню. Встановлено, що покриття Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> характеризуються найвищою стабільністю при анодній поляризації завдяки включенню до їх складу оксидів молібдену і цирконію.

Виявлено високу каталітичну активність покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub> у реакції окиснення етанолу, що дозволяє розглядати їх як перспективні електродні матеріали для хімічних джерел електричної енергії, зокрема паливних елементів. Показано, що композити Co-Mo-WO<sub>x</sub> проявляють значну фотокаталітичну активність в реакції деструкції метилового жовтогарячого і можуть бути використані при створенні фотокаталітичних перетворювачів для очищення стічних вод від органічних ароматичних сполук.

В *шостому розділі* наведено опис запропонованих технологій покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> та розроблено варіативну технологічну схему електроосадження сплавів та композитів на основі кобальту з тугоплавкими металами з підвищеними фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями.

Для керування складом композиційних електролітичних покриттів на основі кобальту запропонована математична модель, що дозволяє отримувати покриття необхідного складу при варіюванні густини струму.

За результатами оцінки мікротвердості, корозійної тривкості, електрокаталітичної та фотокаталітичної активності сформульовано рекомендації щодо практичного застосування покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> в екологічній та енергетичній галузях.

Розрахована собівартість покривів на основі кобальту з тугоплавкими металами складає 230,0 грн на м<sup>2</sup> при товщині покривів 10 мкм.

Наведено результати дослідно-промислових випробувань експериментальних виробів з розробленими покриттями і складів електrolітів на АТ «Харківський тракторний завод», ТОВ «НВФ ДКБ ХМ» («Науково- виробнича фірма дослідне конструкторське бюро холодильних машин»), які довели ефективність технологій і високий рівень функціональних властивостей одержаних матеріалів.

В *додатках* наведено технологічні інструкції на процеси осадження покривів сплавами і композитами на основі кобальту з тугоплавкими металами, список публікацій здобувача за темою дисертації, акти експериментальних та дослідно-промислових випробувань і впровадження розроблених матеріалів і методик.

### **Наукова новизна дослідження та одержаних результатів**

– запропоновано та експериментально обґрунтовано гіпотезу щодо електроосадження композитів на основі сплавів кобальту з Мо, W, Zr з агрегативно стійких розчинів електrolітів, в яких утворення фази оксидів молібдену і вольфраму відбувається безпосередньо у катодному процесі формування потрійних сплавів;

– визначено склад і константи нестійкості цитратних, пірофосфатних та цитратно-пірофосфатних комплексів Co(II) і Zr(IV), а також систем на основі вольфраматів і молібдатів, що дозволило встановити співвідношення концентрацій сплавотвірних металів і лігандів у електrolітах, які забезпечують одержання покривів сплавами і композитами із заданим вмістом компонентів;

– на підставі аналізу кінетичних критеріїв катодного процесу обґрунтовано узагальнену схему сумісного електроосадження кобальту з тугоплавкими металами з цитратно-пірофосфатних електrolітів у сплави або композити Co-Mo-W/Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub>, як сукупність послідовних і спряжених реакцій за участю моно- і білігандних комплексів, проміжних оксидів тугоплавких металів та ад-атомів водню, які надано узагальненою схемою.

– показано, що змінення режимів і параметрів електролізу забезпечує гнучке керування складом потрійних покривів кобальту з тугоплавкими металами: варіювання густини постійного струму в межах 2–8 А/дм<sup>2</sup> дозволяє осаджувати КЕП Co-Mo(W)-ZrO<sub>2</sub> із вмістом цирконію до 2,0 мас.% при масовій частці молібдену до 19,0 мас.% та вольфраму до 12,0 мас.%, а у покриттях Co-Mo-WO<sub>x</sub> сумарний вміст тугоплавких металів не перевищує 24 мас.%. Застосування імпульсного струму в інтервалі густин 2–12 А/дм<sup>2</sup> та частот 70–90 Гц сприяє більш повному відновленню оксидів молібдену і вольфраму

ад-атомами гідрогену у наступній хімічній стадії в паузах між поляризацією електроду. Імпульсний режим електролізу дозволяє розширити діапазон концентрацій тугоплавких компонентів в покриттях до 45 мас.% та зменшити вміст кисню до 5 мас.%;

– встановлено, що вміст тугоплавких компонентів змінюється за товщиною осадів Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> і Co-W-ZrO<sub>2</sub> нелінійно: симбатно до товщини для Mo і антибатно – для W, що дозволило прогнозовано керувати складом поверхневих шарів;

– визначено вплив параметрів електролізу на топологію поверхні і доведено, що поверхня цирконій-вмісних покриттів відрізняється підвищеною шорсткістю, що пов'язано із включенням в покриття оксидів ZrO<sub>2</sub>. Підвищення вмісту вольфраму в складі композитів сприяє згладжуванню рельєфу за рахунок вбудовування вольфраму в заглиблення поверхневого шару покриття;

– встановлено, що головними чинниками, що впливають на мікротвердість покриттів сплавами і композитами на основі кобальту є густина струму електроосадження і температура електролізу. Системи, що містять одночасно молібден і вольфрам Co-Mo-WO<sub>x</sub> виявляють мікротвердість до 1100 кг/мм<sup>2</sup>, тоді як для цирконій-вмісних композитів Co-Mo-ZrO<sub>2</sub> і Co-W-ZrO<sub>2</sub> цей показник не перевищує 550 кг/мм<sup>2</sup>. Результати дослідження корозійної стійкості зразків з покриттями Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> показали, що наявність молібдену або вольфраму підвищує хімічний опір порівняно із матеріалом підкладки, як в кислих так і в лужних середовищах;

– доведено, що електрокаталітична активність покриттів Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> у модельній реакції електролітичного виділення водню з кислого середовища порівняно зі сплавотвірними компонентами характеризується синергетичним ефектом за рахунок диференціації енергій зв'язку метал-кисень і метал-гідроген у багатокомпонентних системах;

– показано, що зростання каталітичної активності досліджених покриттів у анодних реакціях окиснення метанолу і етанолу в лужному середовищі обумовлено участю мобільного кисню, що входить до складу проміжних оксидів тугоплавких металів. Встановлено, що покриття Co-Mo-WO<sub>x</sub>, Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> виявляють фотокаталітичну активність і можуть бути рекомендованими в якості тонкошарових матеріалів для еко- та енерготехнологій.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Практична цінність роботи для електрохімічної, машинобудівної і хімічної галузей промисловості полягає у створенні науково-технологічних засад електролітичного формування покриттів сплавами і композитами на основі

кобальту з тугоплавкими металами, що склали підґрунтя для розробки технології гальванічних покривів  $\text{Co-Mo-WO}_x$ ,  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$ ,  $\text{Co-W-ZrO}_2$  як матеріалів для відновлення, зміцнення і захисту поверхні деталей, електро- і фотокаталітичних матеріалів. Випробування корозійної стійкості та фізико-механічних властивостей покривів сплавами і композитами на основі кобальту у виробничих умовах АТ «Харківський тракторний завод» і ТОВ «НВФ ДКБ ХМ» («Науково-виробнича фірма дослідне конструкторське бюро холодильних машин») переконливо довели, що запропоновані матеріали за мікротвердістю переважають у 2,5 – 5,5 разів матеріал основи Ст10, а за показниками корозійної стійкості їх віднесено до стійких у кислому середовищі і вельми стійких у нейтральному і лужному середовищах. Покриви можуть бути рекомендовані для протикорозійного захисту та запобігання механічного зношування поверхні маловуглецевої сталі та надання поверхні підвищених фізико-механічних властивостей. Розроблений електроліт для нанесення покривів  $\text{Co-Mo-WO}_x$  рекомендовано до впровадження на АТ «Харківський тракторний завод».

Запропоновано схему варіативності електрохімічних технологій, які дозволяють одержувати з цитратно-пірофосфатних електролітів поліфункціональні покриви сплавами і композитами на основі кобальту з розширеним діапазоном вмісту металів.

Науково-технічна новизна та ефективність розробок підтверджена 1 патентом України на винахід № 1120400, 5 патентами України на корисну модель № 104439, 105796, 138263, 141134, 143025 та патентом № 4831 республіки Казахстан.

Теоретичні положення та практичні результати дослідження використано в освітньому процесі на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» та на кафедрі технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність**

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Наукова новизна у повній мірі підтверджена результатами теоретичних і експериментальних досліджень.

Розроблені та запропоновані рекомендації базуються на аналізі комплексу системних експериментальних досліджень.

Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням сучасних електрохімічних, фізико-хімічних та фізичних методів досліджень, точністю вимірювання, великим обсягом експериментальних даних та їх



відповідністю головним положенням теорії електрохімічних процесів, системністю в обробці даних, апробацією дослідження на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Обґрунтованість наукових положень і висновків підтверджується практичною реалізацією творчого доробка автора, засвідченої актами впровадження результатів роботи, які наведені в дисертаційній роботі.

У загальних висновках викладені ґрунтовні наукові положення, що в цілому забезпечують розв'язання поставленої науково-практичної проблеми.

### **Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях**

Матеріали дисертації викладено у 68 наукових роботах, з яких 4 монографії (у співавторстві), 28 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних періодичних фахових виданнях відповідно до вимог МОН, серед яких 8 – у виданнях, що входять до науко-метричних баз Scopus та Web of Science, 1 патент України на винахід, 5 патентів України на корисну модель та 1 патент республіки Казахстан, а також 29 тез і матеріалів конференцій. Результати дисертації доповідались на 20 міжнародних та 9 всеукраїнських наукових та науково-технічних конференціях. Про високий міжнародний рівень опублікованих статей, що складають основу дисертації, свідчить h-index здобувача, який дорівнює 4.

Опубліковані праці повністю відбивають основні положення дисертації.

### **Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату**

Дисертація написана державною мовою. Текст викладено послідовно і грамотно.

Тема дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог ДАК України та наказу Міністерства освіти та науки України № 40 від 12.01.2017р.

### **Зауваження до дисертаційної роботи**

1. Питання щодо потрапляння цирконію в досліджені покритви дещо не конкретизовано. Незважаючи на слушне посилення про те що цирконій не співосаджується в покритви з кобальтом і молібденом і, як зазначено в анотації, включення оксидів цирконію в склад покриттів відбувається за рахунок гідролізу і утворення оксосолі, по тексту дисертації трапляються фрази про відновлення іонів Zr(IV) (с. 124, с. 144, с.148). Це вносить певну плутанину і неузгодженість в обговоренні механізму формування цирконійвмісних покриттів.

2. В реакційних схемах присутні неточності і невдалі позначення.

Реакції катодного відновлення вольфрамат- та молібдат-іонів представлено рівняннями 3.17 та 3.18 (с. 104). Не зрозуміло навіщо поруч із літерою М, якою позначено і молібден і вольфрам, додатково надавати в дужках символ елемента вольфраму.

На схемах процесів осадження сплавів та композитів (рис. 3.38 та рис. 3.48) однаково позначено через  $x$  і кількість першого ліганду в комплексі і відстань від електроду.

В схемі на рис. 3.48 (стор. 125) в якості відновника оксидів замість ад-атомів гідрогену помилково вказано адсорбований водень.

Виходячи з балансу по заряду в реакційній схемі 5.10 (с. 214) кількість іонів гідроксонію дорівнює кількості електронів, що приймають участь в реакції. Відповідно, їх різниця дорівнює нулю. Отже, в результаті перебігу наведеного процесу і з урахуванням введених позначень вода не має утворюватись, що згідно наведеної схеми неможливо.

3. В роботі наявне обговорення експериментальних даних, які не наведені в дисертації.

В якості аргументації зауваження про суттєве змінення рН при додаванні до електроліту натрій цитрату (с. 96) було б доцільно вказати вихідне значення рН електроліту, з якого були отримані вольтамперограми на рис. 3.17 (с. 94).

Теза «Форма катодних поляризаційних залежностей відновлення кобальту з пірофосфатного електроліту схожа з вольтамперограмами, отриманими для цитратних електролітів, що свідчить про подібний механізм.» (с.99) не підкріплена експериментальними даними.

На с. 116 вказується, що схема 3.38 враховує утворення комплексів за участі, в тому числі, цирконію. Проте, це не так.

При обговоренні даних, наведених на рис. 4.8 (с. 138) зазначається, що збільшення амплітуди імпульсного струму приводить до збільшення в покриттях вмісту вольфраму і зменшення вмісту молібдену. На рисунку наведено зворотний ефект.

Оскільки в роботі встановлено, що вміст металів в композитах змінюється по товщині покриттів (с. 142), було б доцільно вказати якій саме товщині композитів Со-Мо- $WO_x$  відповідають дані зі складу, наведені, зокрема, на рис. 4.8.

4. З наведених на рис. 5.18 (с. 200) залежностей мікротвердості композитів Co-Mo-ZrO<sub>2</sub>, Co-W-ZrO<sub>2</sub> від температури електролізу випливає, що при температурі 10 °С мікротвердість цих покриттів близька до мікротвердості міді. Напевно, це може свідчити про те, що в цьому випадку покриття не є щільними і одержані дані відповідають не покриттям, а підкладці.

5. При дослідженні фотокаталітичної активності композитів по відношенню до реакції розкладання барвника метилового жовтогарячого слід було б надати фонову залежність ступеню фотодеструкції барвника від часу обробки розчину ультрафіолетом без використання композитів, оскільки цей процес відбувається, хоча і значно повільніше, і за відсутності фотокаталізатора.

6. Не зрозуміло навіщо в технологічному ланцюгу з отримання, композитів, представленому на рис. 6.2 (с. 244) передбачене сушіння зразків перед нанесенням покриттів. В практиці гальванотехніки таке технологічне рішення не розповсюджено.

7. Посилання на наказ щодо правил охорони праці для вибору конструктивних особливостей ванн не є коректним. В цьому документі не міститься інформація про товщину стінок корпусу ванни, футеровку чи способи повернення розчину з ванни уловлення у ванну для нанесення покриттів.

8. У тексті дисертації та автореферату зустрічаються окремі помилки та недоліки в оформленні. Зокрема: «багатокомпонентні сплави» замість «в багатокомпонентні сплави» (с. 75); на с. 83 перед та після рисунку наведено майже ідентичні речення; «ліганді» замість «ліганди» (с. 85); «відчить» замість «свідчить» (с. 89); «стрімкім» замість «стрімким» (с. 93); «с системою» замість «з системою» (с. 105); «погіршення їх якості покриттів» замість «погіршення їх якості» (с. 139); «елементній» замість «елементний» (с. 143, 157); «густини» замість «густині» (с. 150); «глобулярної» замість «глобулярною» (с. 180); «проте» замість «про те» (с. 192); «багатостадійний» замість «багатостадійних» (с. 209); «сплавотвіруних» замість «сплавотвірних» (с. 214); «анодної» замість «анодній» (с. 215, с. 216); «електрохімічного» замість «електрохімічної» (с. 221, с. 229); «груповий» замість «груповою» (с. 236); «Підвищена» замість «Підвищену» (с. 236); «отриманы» замість «отримані» (с. 237); «підстав» замість «підставі» (с. 240).

Наведені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну цінність дисертаційної роботи, яка загалом справляє позитивне враження.

### Загальні висновки

Дисертаційна робота Ненастіної Т. О. “Електролітичні сплави і композити на основі кобальту з тугоплавкими металами для еко- і енерготехнологій” є завершеним науковим дослідженням. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв’язання важливої науково-практичної проблеми з розробки наукових основ катодного осадження багатокomпонентних сплавів і композитів на основі кобальту з агрегативно стійких і стабільних розчинів електролітів і гнучкого керування складом а, відповідно, і функціональними властивостями матеріалів.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Ненастіної Т. О. відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор **Ненастіна Тетяна Олександрівна** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

#### Офіційний опонент:

професор кафедри процесів, апаратів  
та загальної хімічної технології  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
доктор хімічних наук

Ю.Є. Скар

Підпис Ю.Є. Скар засвідчую  
Вчений секретар



Л.Л. Руднева