

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**ЄРМОЛЕНКО ІРИНИ ЮРІЇВНИ**

“Наукові основи електрохімічної технології покриттів тернарними сплавами заліза з тугоплавкими металами”, що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Дисертаційна робота Єрмоленко Ірини Юріївни присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми сучасної технічної електрохімії з розроблення наукових основ і технологічних засад для створення нових високоефективних електрохімічних технологій багатокомпонентних покриттів підвищеної функціональності тернарними сплавами заліза та кобальту з тугоплавкими вольфрамом або молібденом.

**Актуальність теми дисертації.** Питання розробки перспективних електрохімічних технологій, пов'язаних з прогнозованим отриманням нових функціональних матеріалів, визначаються запитом практики. Інноваційна перспективність електролітичних сплавів металів родини феруму з тугоплавкими металами, обумовлена можливістю поєднання в цих матеріалах комплексу функціональних (антикорозійних, електрокаталітичних і магнітних) властивостей, визначає підвищений інтерес до керованого формування таких матеріалів.

Перспективним з огляду на можливість поєднання позитивних характеристик окремих складових, проявлення синергетичного ефекту, нададитивного підвищення функціональних властивостей, є застосування технологій формування багатокомпонентних сплавів, а саме тернарних наноструктурованих систем Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo) залізо-кобальт-молібден (вольфрам), залізо-молібден-вольфрам, насамперед, з метою надання матеріалу підвищеної зносо- та корозійності, потрібних магнітних характеристик, каталітичної активності. Це є важливим і актуальним для потреб сучасного виробництва, зокрема, енергетичної та хімічної галузей, електротехніки, MEMS-технологій.

Роль тугоплавких компонентів у нанокристалічних сплавах із залізом (кобальтом, нікелем) базується на можливості контролю розмірів зерен і, відповідно, варіювання структури (нанокристалічна, "аморфноподібна") за рахунок зміни складу сплавів. Проте, проблема контролю складу багатокомпонентних сплавів при їх електрохімічному формуванні наразі залишається не вирішеною. Розвиток технологічних процесів електроформування таких систем все ще гальмується браком фундаментальних досліджень зв'язку електрохімічної кінетики та структурочутливих властивостей осадів. До того ж, багатофакторність дії умов осадження дуже ускладнює прогнозований фінішний результат. Цим обумовлена необхідність дослідження всіх ланок класичної тріади «синтез – структура – властивості» для таких систем.

Дисертаційне дослідження Єрмоленко І.Ю. є логічним продовженням робіт електрохімічної школи, що створена та розвивається на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» під науковим керівництвом доктора технічних наук, професора Ведь Марини Віталіївни.

**Метою дисертаційної роботи** Єрмоленко І.Ю. є створення наукових основ електрохімічної технології функціональних покриттів тернарними сплавами заліза і кобальту з вольфрамом або молібденом.

Для вирішення цієї проблеми дисертант сформулювала гіпотезу щодо конкурентного відновлення сплавотвірних металів у тернарні сплави, обумовленого взаємним впливом термодинамічних і кристалохімічних характеристик сплавотвірних металів та кінетичних параметрів катодного процесу. Факт конкурентного відновлення іонів металів, розряд яких відбувається суміщено, є загальновідомим, проте автор використовує ідею, щодо конкурентного відновлення металів, які розряджаються спряжено з частинок різної природи. Метою практичного впровадження роботи є підвищення експлуатаційних характеристик покриттів шляхом керування складом і структурою тернарних сплавів за рахунок не тільки змінення складу електроліту, а й способу поляризації (гальваностатичний, імпульсний або програмований струм), тому тема роботи Єрмоленко І.Ю. без сумніву є актуальною.

**Зв'язок роботи з державними науковими програмами, планами, темами.** Актуальність дисертації підтверджується тим, що вона виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в межах держбюджетних тем МОН України «Розробка інноваційних технологій функціональних наноматеріалів для підвищення ресурсу, корозійного і механічного опору та відновлення металевих виробів» (№0115U000532), «Створення новітніх технологій наноструктурних матеріалів з підвищеним ресурсом, корозійним та механічним опором для виробів подвійного призначення» (№0116U000920), в яких здобувач брала участь у виконанні окремих етапів; та МОН України «Захисні покриття сплавами заліза для захисту вузлів та агрегатів озброєння та засобів військ радіаційного, хімічного, біологічного захисту від корозії» (шифр «НАДІЙНІСТЬ»), «Наноструктуровані електродні матеріали для систем автономного та резервного енергозабезпечення» («АВАНГАРД») де була науковим керівником.

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

Дисертація написана за класичною схемою, викладена на 350 сторінках, містить 129 рисунків (з них 109 по тексту) та 48 таблиць (з них 40 по тексту), складається зі вступу, шести розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел, що містить 328 найменувань (переважно за останні 15 років), списку умовних позначень, символів і скорочень, та 9 додатків. На початку дисертаційної роботи наведено українською та англійською мовами анотацію та список опублікованих праць за темою дисертації. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу існуючих бінарних і тернарних сплавів металів тріади заліза з молібденом і вольфрамом і методів їх осадження до досліджень кінетичних закономірностей співвідношення сплавотвірних металів з урахуванням аналізу іонних рівноваг, реакцій гідролізу та комплексоутворення в досліджуваних системах, з подальшим визначенням впливу

складу електролітів і режимів електролізу на елементний, фазовий склад і структуру поверхні покриттів, їх функціональних властивостей, до формулювання рекомендацій щодо застосування одержаних покриттів і загальних висновків.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дисертації, актуальність виконаного дослідження, конкретизовані його мета і основні завдання, висвітлено наукову новизну та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, а також надано загальну характеристику роботи. Описано об'єкти дослідження і використані методи, деталізовано особистий внесок здобувача. Подано перелік конференцій та симпозіумів, на яких оприлюднювались результати наукових досліджень дисертанта, показано зв'язок наукових досліджень з науковими планами Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

*Перший розділ* із застосування електролітичних сплавів металів тріади заліза та особливостей їх електроосадження, присвячено аналізу стану найважливіших питань з проблем електрохімічного формування покриттів біметалічними та тернарними сплавами підгрупи заліза з  $d^4$ -елементами., а саме покриттів заліза та кобальту з вольфрамом та молібденом. Викладено сучасні уявлення про механізм сплавотворення, проведено оцінку переваг та недоліків різних підходів їх формування. Показана доцільність застосування нестационарних режимів електролізу. На основі проведеного аналізу окреслено коло проблем, актуальних до вирішення.

У *другому розділі* наведено опис реактивів, матеріалів, електролітів та модельних середовищ, режимів електролізу, методик формування наноструктурованих багатокомпонентних електродів та методів досліджень їх кількісного складу, морфології, фізико-механічних, корозійних, магнітних, електрохімічних та каталітичних властивостей. Наведено методику розрахунку основних кінетичних параметрів електродного процесу та шляхи їх визначення з даних ЛВА.

У *третьому розділі* обґрунтовано теоретичні передумови формування покриттів сплавами Fe-Mo-W, Fe-Co-W, Fe-Co-Mo із залученням гіпотези щодо конкурентного відновлення металів тріади заліза з тугоплавкими компонентами при співосадженні в тернарні покриття, обумовленого взаємним впливом термодинамічних, кристалохімічних характеристик сплавотвірних металів і кінетичних параметрів катодного процесу. Обґрунтовано механізм співосадження у тернарні сплави, як сукупність спряжених реакцій необоротного відновлення інтермедіатів з лімітуючою стадією розряду та попередньою стадією вивільнення ліганду, який є розвиненням уявлень про співвідношення металів тріади заліза з  $d^{4-5}$ -елементами, та запропоновано узагальнені схеми з урахуванням всієї сукупності реакцій в розчинах і на міжфазовій межі. Визначено характеристичні критерії електродних процесів. Встановлено конкурентне відновлення вольфраматів і молібдатів при співосадженні в сплав Fe-Mo-W, заліза і кобальту □ в сплав Fe-Co-W та кобальту з молібденом □ в сплав Fe-Co-W, що дозволило визначити оптимальне співвідношення концентрацій компонентів в електролітах осадження сплавів.

В *четвертому розділі* проведений аналіз результатів впливу складу електролітів, характеру поляризації та параметрів електролізу на елементний склад і морфологію

покриттів. В ньому обґрунтовано, з урахуванням результатів електрохімічних вимірювань, EDX, РФС, XRD та АСМ аналізу, способи керування елементним, фазовим складом і структурою сплавів Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo) шляхом варіювання співвідношення концентрацій комплексотвірників і ліганду в електролітах і застосуванням гальваностатичного та імпульсного режимів електролізу. Перехід до імпульсного струму забезпечує ріст вмісту W на 3-4 ат.% за рахунок Mo, зниження вмісту кисню на 30 %, підвищення ефективності процесу на 30 %, рівномірний розподіл елементів по поверхні та зменшує поруватість, що дозволило раціоналізувати параметри електролізу. Встановлено конкурентне співосадження в сплав Fe-Co-W, яке полягає в антибатному змінненні вмісту Fe і Co при варіюванні співвідношення компонентів електроліту та екстремальному зростанні вмісту Fe в сплаві з підвищенням  $i_k$  за рахунок Co і W. Розподіл вмісту Mo і W у сплавах за товщиною має нелінійний характер, та змінюється симбатно у випадку Mo і антибатно у випадку W.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню функціональних покриттів тернарними сплавами. Містить результати дослідно-виробничих випробувань. Досліджено зв'язок кількісного та фазового складу і морфології покриттів з їх функціональними властивостями та встановлено, що за показниками мікротвердості покриття Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo) переважають внаслідок формування інтерметалевих фаз і більш досконалого рельєфу. Корозійна стійкість покриттів підвищується при зростанні рН розчинів, а також зі збагаченням сплавів W і Mo. Максимальний опір корозії встановлено в системі Fe-Mo-W ( $8300 \text{ Ом/см}^2$ ), що обумовлено наявністю двох тугоплавких металів. Встановлено зростання кількості феромагнітних фаз у поверхневих шарах Fe-Co-W покриттів і зменшення в Fe-Co-Mo, що обумовлено розподілом W(Mo) за товщиною покриття. За результатами рентгеноструктурного і АСМ-аналізу встановлено формування в покритті Fe-Co-Mo двох магнітних фаз, вміст яких змінюється симбатно до товщини осаду, що забезпечує м'якомагнітні властивості без зниження показників мікротвердості. Висока каталітична активність Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo), оцінена за густиною струму обміну електродної реакції виділення водню, свідчить про синергетичний характер властивостей тернарних систем.

В **шостому розділі** наведено розроблену технологію покриттів сплавами Fe-Mo-W, Fe-Co-W і Fe-Co-Mo; запропоновано варіативні схеми електрохімічних процесів, які дозволяють осаджувати покриття сплавами Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo) цільового призначення та синергетичні матеріали з комплексною реалізацією в поверхневих шарах підвищених експлуатаційних властивостей.

В **додатках** наведено технологічні інструкції на одержання покриттів сплавами Fe-Mo-W, Fe-Co-W(Mo), акти експериментальних та дослідно-промислових випробувань, акт впровадження в навчальний процес, список публікацій здобувача.

#### **Новизна дослідження та отриманих результатів.**

1. Обґрунтовано та експериментально доведено гіпотезу про те, що конкурентне відновлення металів при осажденні в тернарні сплави обумовлюється взаємним впливом як термодинамічних і кристалохімічних характеристик сплавотвірних металів, так і кінетичних параметрів електродного процесу;

2. Вперше запропоновано механізм електровідновлення сплавотвірних металів у сплави Fe-Mo-W, Fe-Co-W та Fe-Co-Mo та побудовано узагальнену схему з урахуванням всієї сукупності реакцій в розчинах і на міжфазовій межі. Визначено оптимальне співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів в електролітах і змінення маршруту катодного процесу при їх порушенні. Доведено, що співвідношення комплексотвірників і ліганду та послідовність введення реагентів суттєво впливає на іонний склад і рН розчину. Визначено вплив складу електролітів і режимів електролізу на склад і структуру сплавів Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo); створено електроліти, з яких здобувачем осаджені покриття Fe-Mo-W з вмістом вольфраму 5 □ 11 ат.%, молібдену 26 □ 32 ат.%, Fe-Co-W з вмістом кобальту 32 □ 47 ат.%, вольфраму 5 □ 13 ат.% і Fe-Co-Mo з вмістом кобальту 26 □ 48 ат.% і молібдену 15 □ 31 ат.%.

3. Показано, що при формуванні сплаву Fe-Co-W відбувається конкурентне відновлення заліза з кобальтом і вольфрамом; для сплаву Fe-Co-Mo збільшення концентрації електроліту за фіксованого співвідношення компонентів викликає зростання вмісту кобальту в сплаві, при підвищенні густини струму покриття збагачується молібденом, а морфологія його поверхні залежить, переважно, від співвідношення кобальту та молібдену в сплаві.

4. Доведено, що застосування уніполярного імпульсного струму забезпечує формування покриттів з більш рівномірним розподілом елементів по поверхні, зниження вмісту кисню на 30 – 50% та підвищення ефективності катодного процесу осадження тернарних сплавів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo до 80 %. Встановлено зміну фазового складу тернарних сплавів під дією імпульсного струму, яка полягає в додатковому формуванні фаз кристалічних вольфраму, молібдену, кобальту та інтерметалідів Fe<sub>2</sub>W, що забезпечує покращення властивостей покриттів.

5. Вперше показано, що розподіл вмісту тугоплавких компонентів за товщиною покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo має нелінійний характер і змінюється симбатно до товщини у випадку Mo і антибатно у випадку W.

6. Виявлено аморфно-кристалічну структуру сплавів Fe-Mo-W і Fe-Co-W(Mo) із розмірами зон когерентного розсіювання 2 □ 8 нм і формування поряд з фазами α-Fe, Fe<sub>3</sub>C інтерметалідів Fe<sub>7</sub>Mo<sub>3</sub> і Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> в сплаві Fe-Mo-W, Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> і Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> в сплаві Fe-Co-W, а також наявність інтерметалевих фаз Fe<sub>7</sub>Mo, Fe<sub>7</sub>Co, FeCo, причому відсутність ліній інтерметалідів Co<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub> в складі Fe-Co-Mo, що доводить характер конкурентного відновлення при формуванні тернарних сплавів і підтверджує механізм співосадження.

7. Встановлено зростання кількості феромагнітних фаз у поверхневих шарах покриттів Fe-Co-W і зменшення в Fe-Co-Mo, та формування в сплаві Fe-Co-Mo двох магнітних фаз, вміст яких змінюється симбатно до товщини покриття, що саме і забезпечують йому м'якомагнітні властивості без зниження мікротвердості.

**Значення одержаних результатів для науки та практики.** Практична значущість роботи полягає в створенні наукових основ електрохімічної технології покриттів тернарними сплавами заліза з тугоплавкими компонентами як інструменту керування їх складом і властивостями. Розроблені нетоксичні електроліти для

осадження тернарних сплавів на основі заліза(III) з відносно низькими концентраціями компонентів при збереженні терміну безвідмовної експлуатації електролітів (50-100 А/год) і проведенням електролізу при температурі 25-30 °С без переміщування електроліту, що підтверджує їх екологічну привабливість. Розроблена технологія електрохімічного осадження та запропоновані варіативні схеми процесу осадження сплавів Fe-Mo-W, Fe-Co-W і Fe-CoMo, що дозволяє осаджувати покриття з діапазоном вмісту тугоплавких компонентів 5-37 ат. % та виходом за струмом до 83 %.

Матеріали на основі сплавів Fe-Mo-W, Fe-Co-W і Fe-CoMo в ході дослідно-промислових випробувань у ПАТ «УКРНДІХІММАШ» і АТ «Харківський тракторний завод», виявили підвищену у 2 - 2,5 рази мікротвердість, порівняно зі сталлю Ст3, за показниками корозійної стійкості відносяться до стійких у кислому середовищі та вельми стійких у нейтральному та лужному середовищах і рекомендовані для зміцнення та захисту поверхонь із маловуглецевих сталей з наданням поверхні підвищених фізико-механічних властивостей. Оцінка магнітних властивостей Fe-Co-W і Fe-Co-Mo на кафедрі фізики металів і напівпровідників НТУ «ХП» та в Метрологічному центрі військових еталонів ЗСУ довела магнітотверді властивості сплаву Fe-Co-W і магнітом'які Fe-Co-Mo і підтвердила доцільність застосування одержаних матеріалів у виробництві деталей МЕМС вимірювальної техніки і пристроїв для запису та відтворення інформації.

Науково-технічна новизна розробок дисертанта підтверджена 9-ма патентами України на корисну модель та 2-ма патентами України на винахід.

Вагомість здобутків підкреслюється тим фактом, що колектив авторів нагороджений дипломом III ступеня переможця Всеармійського конкурсу «Кращий винахід року 2016» у номінації «Матеріально-технічне забезпечення» за патент України 108610 «Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-молібден» та дипломом III ступеня переможця Всеармійського конкурсу «Кращий винахід року 2017» у номінації «Стрілецьке озброєння та боєприпаси» за патент України 114980 «Спосіб одержання гальванічних покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з вольфрамом або молібденом».

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність.** Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, характеризуються високим ступенем обґрунтованості та підтверджуються результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Розроблені та запропоновані рекомендації є виваженими, оскільки базуються на аналізі результатів великої серії системних експериментальних досліджень.

Достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечується застосуванням сучасних електрохімічних, фізичних і фізико-хімічних методів, точністю вимірювання, комп'ютерною та статистичною обробкою даних. Достовірність одержаних результатів базується на системності підходу автора до обробки даних, апробацією дослідження на міжнародних та всеукраїнських конференціях. Взаємна узгодженість результатів,

отриманих різними методами та їх узгодженість з теоретичними і практичними результатами вітчизняних та зарубіжних авторів підтверджують їх достовірність і коректність постановки задач наукової роботи та використаних здобувачем підходів.

Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій є протоколи та акти випробувань і впроваджень результатів роботи, що наведені в дисертаційній роботі. Обсяг наукового матеріалу достатній для обґрунтування положень та висновків, винесених на захист. Загальні висновки ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах, відображають наукову новизну і практичну значущість роботи та містять важливі наукові положення, які в цілому забезпечують розв'язання важливої науково-практичної проблеми створення наукових основ електрохімічних технологій покриттів багатоконпонентними сплавами заліза і кобальту з вольфрамом і молібденом з розширеним діапазоном вмісту металів і підвищеними функціональними властивостями.

**Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.** Матеріали дисертації викладено у вагомих публікаціях, з яких 2 монографії у співавторстві; 25 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних періодичних фахових виданнях, серед яких 12 □ у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, а також 20 тез і матеріалів конференцій. Результати дисертації доповідались на багатьох науково-практичних конференціях, зокрема і міжнародних, VII Українському з'їзді з електрохімії (Харків, 2015); виїзній сесії Наукової ради НАН України з проблем «Електрохімія» (Київ, 2017). Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

**Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату.** Дисертація написана грамотно, державною мовою. Виклад матеріалу має логічну послідовність, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету.

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. До методики:

- В методичній частині не дуже вдалою є назва розділу 2.1 «Об'єкти дослідження», бо його присвячено лише опису електродів (робочі, допоміжні, порівняння).
- Немає чіткої аргументації у виборі модельних середовищ для досліджень функціональних властивостей покриттів (табл.2.2).
- У методиці описано кінетичні параметри електродного процесу та шляхи їх визначення з даних лінійної вольтамперометрії, зокрема, константи швидкості перенесення заряду, однак в роботі їх не наведено.

##### 2. До третього розділу:

- Вивчення кінетики електровідновлення компонентів в сплав (розділ 3) для всіх систем проведено на основі експериментально отриманих

нестационарних вольтамперограм, шляхом розрахунку діагностичних критеріїв, і, на підставі алгоритму, наведеного в методиці (згідно табл.2.4), зроблено висновки про механізм процесу. Судячи з того, що дисертант отримувала вольтамперні залежності і при низьких швидкостях розгортки потенціалу (1мВ/с), тобто за умов, які можна вважати максимально близькими до стаціонарних, то було б цікавим проаналізувати їх. Висновки за запропонованими механізмами були б більш переконливими, якби використали окрім одного з релаксаційних методів, а саме вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу (ЛВА), ще й інші методи.

- Описуючи вольтамперну криву, отриману за швидкості розгортки потенціала 20 мВ/с, є не зовсім коректним говорити про «граничний струм» першій хвилі та «струм піку» на другій (наприклад, рис.3.6). Це нестационарні залежності і ми можемо оперувати поняттями «струм піку» або «максимум струму» або «нестационарний граничний струм». Поняття «граничний струм» загальноприйнято відносити до опису стаціонарних ПК.
- На рис. 3.16,а залежність густини струмів піка від корня квадратного швидкості розгортки потенціалу є прямою лінією, що проходить через початок координат. Не ясно чому автор розглядає це як підтвердження факта адсорбції частинок, які відновлюються на поверхні електроду? До того ж, згідно рис.3.16 б, характеристичний критерій  $i_p/\sqrt{s}$  якраз таки зменшується з ростом швидкості розгортки.

### 3. До четвертого розділу:

- Вплив на формування покриттів таких важливих технологічних факторів як температура та гідродинаміка, на думку опонента, досліджено недостатньо. Судячи з даних рис. 4.3, виявлено ідентичність впливу температурного фактору для всіх досліджуваних тернарних систем, і як оптимальний для ефективного в технології електроосадження було запропоновано діапазон температур 25-30°C. Було б цікавим дослідити вплив температури при дослідженні кінетики співосадження.
- На стор.153 пишеться, що перемішування електроліту не впливає на якість покриттів (не покращує їх якість) і викликає зниження вмісту тугоплавкого компоненту у сплаві. В роботі не приводиться ніяких кількісних даних з впливу гідродинамічного режиму. Це було б більш аргументованим підтвердженням запропонованого автором узагальненого механізму електродного процесу.
- На рис.4.2 б, судячи з підпису, повинні бути наведені анодні вольтамперограми для сплавів Fe-Co-Mo та Fe-Co-W на платиновому та двох сталевих електродах, але на рисунку лише три криві.
- Вихід за струмом визначався виходячи з припущення, що метали входять до складу покриттів у повністю відновленому стані. Треба було б більше уваги приділити впливу неметалічних домішок.
- На думку опонента, в роботі не вистачає структурних даних (розмір зерен

осаду, тощо), та їх аналізу, що могло б дозволити встановити важливі кореляції для розробки наукових основ керованого електрохімічного синтезу функціональних покриттів багатокомпонентними сплавами.

4. До п'ятого розділу:

- У підписах до рис.5.16, 5.17 відсутнє роз'яснення про рисунки а і б. На рисунках не приведено поляризаційних кривих для матеріала підкладки. Як було розраховано наведені в табл.5.3 показники корозії з отриманих асиметричних поляризаційних залежностей, чи обробка проходила в координатах Алена-Хіклінга? Цього немає в методиці експерименту.
- Стверджується, що висока корозійна стійкість тернарних сплавів може бути пов'язана із формуванням плівки оксидів тугоплавких металів на поверхні (стор.227). Доцільним було б провести EDX аналіз сплавів після корозійних випробовувань, оцінити зміну вмісту кисню у складі покриття, це дозволило б більш аргументовано описати процес електрохімічної корозії.
- На рис. 5.22 □ 5.24 (діаграми “склад □ глибинний показник корозії”) склад компонентів систем вказано в долях від 0 до 1, проте не ясно атомних (мольних?) чи масових.
- Каталітичну активність одержаних осадів Fe-Co-Mo оцінювали за струмами піків окиснення метанолу, але в дисертації не наводяться розраховані чисельні дані. До того ж опонент не впевнений, що збільшення піків дифузійних струмів, може свідчити про наявність електрокаталітичного ефекту. Бажано було б більш детально дослідити механізм окиснення метанолу на електродах з синтезованими покриттями.

5. По оформленню дисертаційної роботи:

- Хоча у роботі наведено список умовних позначень, однак у тексті дисертаційної роботи можна зустріти невідповідність деяких параметрів. Так, наприклад, можна зустріти  $I_p$ ,  $i_p$  та  $j_p$  (до речі їх немає у списку символів) – в різних місцях різними символами позначається струм піку та густина струму піку; потенціал напівпіка позначається в роботі як  $E_{p/2}$  (починаючи з стор. 59), а на стор.61, у рівнянні 2.5 вже  $E_{1/2}$ ; площа електрода у списку позначень фігурує як  $S$ , а по тексту -  $A$  (рівняння 2.1, 2.2). У різних розділах можна зустріти одиниці вимірювання записані або моль  $\text{дм}^{-3}$ , або моль/ $\text{дм}^3$ ,  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  або  $\text{В}/\text{с}$  (навіть на одному рисунку - рис.3.21а і рис.3.21б). У межах декільких сторінок (57-63) можна зустріти різні варіанти запису «швидкість розгортки/розгортання/сканування потенціалу».
- У тексті дисертації зустрічаються окремі незначні помилки та описки. Зокрема у назві розділа 4 (стор.146), у посиланні на рівняння 3.21 замість 3.12 (стор.93), «інтервал насичення» (стор.236), технічні помилки на стор. 56, 190, 228. Зустрічаються русізми, наприклад, процес «осаждения» (стор.57), «критерия» Семерано (стор. 60), «квазиоборотний» (табл. 2.3), «зростає/зменшується с ростом» (табл.2.4), та невдалі вирази: «гейрівський крок» (стор. 239), «піки граничного струму» (стор.244).

Перераховані вище зауваження, побажання та незначні неточності не зменшують вагомості отриманих результатів та не змінюють загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

### Загальні висновки

Загалом дисертаційна робота Єрмоленко І.Ю. «Наукові основи електрохімічної технології покриттів тернарними сплавами заліза з тугоплавкими металами» є завершеним науковим дослідженням. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв'язання важливої науково-практичної проблеми створення наукових основ електрохімічних технологій покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з вольфрамом або молібденом як цільового призначення, так і з реалізацією підвищених функціональних характеристик.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Єрмоленко І.Ю. відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «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 **Єрмоленко Ірина Юріївна** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

### Офіційний опонент:

Провідний науковий співробітник  
відділу електрохімічного матеріалознавства  
та електрокаталізу  
Інституту загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України,  
старший науковий співробітник,  
доктор технічних наук



О.Л. Берсірова

Підпис О.Л. Берсірової засвідчую:  
Вчений секретар ІЗНХ НАН України  
канд. хім. наук



Л.С. Лисюк



Відень надійшов 21.08.18  
Вчений секретар спец. ради