



**ФАНО РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**  
**Институт физической химии и электрохимии**  
**им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук**  
**(ИФХЭ РАН)**

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071. Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952 - 53 - 08.  
E-mail: dir@phyche.ac.ru.  
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

21.12.2016 № 12105-0114/1523

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

**ОТЗЫВ**

официального оппонента Дровосекова Андрея Борисовича на диссертационную работу Логиновой Ольги Юрьевны на тему: «Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Покрытия сплавом никель-фосфор представляют практический интерес вследствие ряда ценных качеств, таких как высокая коррозионная стойкость, значительная износостойкость, твердость и некоторые другие свойства. С целью упрочнения деталей такие покрытия могут служить альтернативой твердым хромовым покрытиям, осаждение которых проводится из высокотоксичных электролитов. Существует два основных способа получения покрытий никель-фосфор – химико-каталитическое восстановление и электроосаждение. К преимуществам последнего способа относится стабильность электролитов и возможность высокоскоростного получения покрытий сплавом никель-фосфор.

Усовершенствованием существующих процессов электрохимического получения сплава никель-фосфор является поиск добавок к электролиту, способных улучшить его буферные свойства и интенсифицировать процесс электроосаждения. Этим требованиям в полной мере отвечает аминокислота (глицин), предложенная Логиновой О.Ю. в качестве добавки к электролиту для электроосаждения сплава никель-фосфор. С одной стороны, глицин является эффективной буферной добавкой, а с другой – в его присутствии можно проводить электроосаждение при больших катодных плотностях тока за счет электромиграции положительно заряженных комплексов никеля. Кроме того, в таком электролите может быть снижена концентрация солей никеля, что улучшает его экологические характеристики по сравнению с электролитом типа Уоттса.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что работа Логиновой О.Ю., посвященная исследованию добавки глицина к электролиту для осаждения сплава никель-фосфор, является **актуальной**.

**Научная новизна** работы Логиновой О.Ю. состоит в том, что автором впервые проведены исследования влияния добавки аминокислотной кислоты к разбавленным по ионам никеля сульфатно-хлоридным электролитам на процесс электроосаждения и

свойства сплава никель-фосфор. Также, автором работы впервые установлена возможность применения режима реверсного тока для улучшения рассеивающей способности электролита, что подтверждено заявкой на выдачу патента РФ.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в разработке состава электролита с глицином, позволяющего получать малопористые покрытия никель-фосфор с высокой микротвердостью в широком диапазоне содержания в них фосфора, а также износостойкостью, сопоставимой с твердыми хромовыми покрытиями. Ценной для практического использования является показанная автором работы возможность для повышения рассеивающей способности электролита применением режима реверсного тока.

Диссертационная работа Логиновой О.Ю. изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 26 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 171 источник.

**Введение.** Кратко рассмотрены свойства никель-фосфорных покрытий, как возможной альтернативы хромовым покрытиям. Отмечено, что ведение аминокислотной кислоты, высокоэффективной буферной добавки, в электролит является одним из способов увеличения скорости процесса электроосаждения никеля и композиций на его основе.

Автором сформулирована цель работы – разработка электролита осаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженными концентрациями компонентов и установление функциональных свойств полученных осадков. В качестве задач, поставленных для достижения данной цели, определены следующие:

- установить оптимальные концентрации компонентов сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и параметры процесса электроосаждения сплава никель-фосфор;
- исследовать химические и физико-механические свойства электроосаждённого сплава никель-фосфор;
- определить коррозионную стойкость сплавов никеля с фосфором;
- установить сроки корректировки электролита по расходуемым компонентам и рН.

**Обзор литературы.** В литературном обзоре Логиновой О.Ю. рассматриваются два метода осаждения никель-фосфорных покрытий – химический и электрохимический. Поскольку именно второй метод является предметом исследований в данной работе, ему уделено заметно большее внимание. Рассмотрены известные на данный момент составы электролитов для осаждения никель-фосфорных сплавов, приведены различные взгляды на механизм образования таких сплавов. Приведены данные по исследованию электровосстановления никеля из глицинсодержащих растворов. Отдельные главы литературного обзора затрагивают структуру и свойства сплава никель-фосфор, их зависимость от содержания фосфора в покрытии. Проанализировано влияние буферирующих добавок и указано на возможность применения глицина в качестве такой добавки (одновременно деполяризующей катодный процесс) к электролиту для осаждения никель-фосфорных покрытий при импульсном электролизе. Поскольку работа в значительной степени имеет прикладной характер, логично рассмотрение в обзоре литературы вопроса стабильности электролитов для осаждения сплава никель-фосфор, а также областей его практического применения.

**Методическая часть** диссертации содержит описание большого количества методик проведения экспериментов: приготовление электролитов, определение концентраций в электролите ионов никеля, гипофосфита и фосфита, определение электрической проводимости, буферной емкости и рассеивающей способности электролитов и др. Приведена методика расчета ионного состава электролитов. Описаны

методы подготовки поверхности перед электролизом и термообработки полученных покрытий. Также, в методической части содержатся описания поляризационных исследований, определения химического и фазового состава покрытий никель-фосфор, их физико-механических и коррозионных свойств, а также методика исследования стабильности электролита при длительном электролизе. Указано, что такие исследования, как рентгенофазовый анализ, исследования морфологии поверхности, рентгенофлуоресцентный анализ и определение содержания водорода в покрытии, проводились в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносов, в ЦКП им. Д.И. Менделеева и в лаборатории строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН.

**Экспериментальная часть** работы содержит данные о большом количестве систематически проведенных исследований по электроосаждению сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов. В результате работы определен оптимальный состав электролита, позволяющий получать качественные покрытия никель-фосфор с высокими микротвердостью и износостойкостью при достаточно большой катодной плотности тока ( $5-10 \text{ А/дм}^2$ ) и катодном выходе по току до 88 %. Полученные в работе осадки сплава никель-фосфор менее пористы, а значит имеют лучшую защитную способность, по сравнению с никелевыми покрытиями. Большой интерес представляют полученные Логиновой О.Ю. данные по улучшению рассеивающей способности по току электролита за счет применения реверса тока. Практическую значимость имеют приведенные в работе данные о стабильности процесса электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов.

Отмечая достижения диссертационной работы Логиновой О.Ю. необходимо сделать следующие замечания:

1. Обращают на себя внимание погрешности в систематизации экспериментальной части работы. Например, главу «Электрическая проводимость электролитов» следовало бы поместить в главу 3.1, где описаны свойства электролитов. Подразделы работы, посвященные исследованию состава сплава никель-фосфор (п.3.2.3 и 3.2.4), логичнее было бы выделить в отдельную главу. В главе 3.2 нарушена нумерация подразделов – после п.3.2.4 сразу следует п.3.2.6.
2. Полученный в работе сплав никель-фосфор имеет аморфное строение при аномально низком содержании фосфора для подобных систем (4 мас.%). Полученный результат не получил объяснения в работе, хотя автор является сведущим в данном вопросе, что следует из сделанного им литературного обзора.
3. На рис.3.32 и 3.33 диссертации (п.3.4.1.1), где приведены анодные поляризационные растворения никеля и его сплава с фосфором, в обозначении оси Y ошибочно значится катодная плотность тока ( $i_k$ ) вместо анодной ( $i_a$ ). Кроме того, вызывает сомнения правильность размерности данной оси ( $\text{А/см}^2$ ) как из-за слишком высоких плотностей тока на образце-аноде (десятки ампер на квадратный сантиметр), так и потому, что далее по тексту п.3.4.1.1 и в таблице 3.17  $i_{\text{крит}}$ ,  $i_{\text{н.п.}}$  и  $i_{\text{п.п.}}$  выражены в  $\text{А/дм}^2$ .
4. На рис. 3.36 - 3.39 диссертации (рис.14 и 15 автореферата) плотности тока присвоены отрицательные значения.

Несмотря на имеющиеся замечания, считаю, что диссертационная работа Логиновой О.Ю. является завершенной научно-квалификационной работой.

В целом диссертация Логиновой О.Ю. написана понятным языком и сопровождается цитированием современных литературных источников. Приведенные в работе выводы достаточно полны и обоснованы. Результаты работы Логиновой О.Ю. опубликованы в российских научных журналах, входящих в перечень ВАК, и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание диссертации.

По моему мнению, полученные в работе результаты достаточны для практического внедрения в промышленности.

По объему и качеству представленного материала, по уровню обсуждения полученных результатов и обоснованности выводов диссертация Логиновой О.Ю. соответствует требованиям Постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. «Положение о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Логинова Ольга Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории строения поверхностных слоев  
Института физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

А.Б. Дровосеков

Подпись А.Б. Дровосекова удостоверяю.  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН



И.Г. Варшавская