



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный
химико-технологический
университет»
К.х.н., доцент Е.В. Румянцев

«20» марта 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» на диссертационную работу Павлова Леонида Николаевича на тему: «Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Актуальность работы

Значительное внимание исследователей к хромовым покрытиям обусловлено разнообразием ценных функциональных свойств (защитно-декоративные, твердость, износостойкость и другие), а также рядом недостатков существующих технологий и их получения. К основным недостаткам технологического процесса хромирования из растворов, содержащих соединения Cr(VI), следует отнести их высокую токсичность, многостадийность процесса очистки промывных и сточных вод, небольшой выход металла по току, низкий электрохимический эквивалент, низкую рассеивающую способность. Получение сплавов хрома из растворов на основе Cr(VI) также часто затруднено.

Перспективным направлением в современной гальванотехнике является разработка эффективных и устойчивых электролитов на основе соединений Cr(III). Они менее токсичны, кроме того, электрохимический эквивалент трехвалентного хрома в два раза больше.

Функциональные свойства хромовых покрытий могут быть существенно улучшены при их легировании другим элементом, например, известно, что введение вольфрама в состав хромовых осадков позволяет преодолеть существенный недостаток хромовых покрытий: их нестойкость в Cr-содержащих коррозионных средах. Легирование вольфрамом также повышает твердость, износостойкость, жаропрочность электролитических хромовых покрытий.

Диссертационная работа Павлова Леонида Николаевича направлена на исследование и совершенствование технологии электроосаждения хрома из водно-органических растворов содержащих соединения хрома (III), а также разработке процесса электроосаждения сплава Cr-C-W, обладающего высокой коррозионной стойкостью.

Исходя из вышеизложенного, следует, что актуальность и целесообразность диссертационной работы Павлова Л.Н. не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы

Предложена феноменологическая модель протекающих на катоде процессов, в предположении наличия в приэлектродной области окисно-гидроксидной «пленки» соединений хрома. Установлено, что в процессе электролиза происходит изменение характеристик этой пленки, а также смещение потенциала к менее отрицательным значениям, вызванное накоплением соединений Cr(II) в прикатодной области, и показано, что для осуществления устойчивого осаждения хрома необходимо поддерживать постоянство потенциала на межфазной границе электрод-«пленка».

Установлено, что для электроосаждения хромовых покрытий, легированных вольфрамом, возможно использование водно-органических растворов соединений Cr(III).

Показано, что металлическая матрица образующихся покрытий содержит значительное количество углерода преимущественно в виде карбидов. Определено, что образующиеся путем электролиза материалы являются рентгеноаморфными.

Установлено, что легирование хромовых покрытий вольфрама приводит к существенному увеличению их коррозионной стойкости как в растворах серной кислоты, так и в коррозионных средах, содержащих хлорид-ионы.

Практическая значимость работы

Предложен состав водно-диметилформамидных растворов на основе хлорида хрома (III), из которых возможно получение покрытий легированных вольфрамом.

Определены основные подходы по обеспечению устойчивого осаждения покрытий Cr-C и Cr-C-W из водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III).

Показано, что легированные вольфрамом покрытия Cr-C могут быть использованы в качестве коррозионностойких покрытий в хлоридсодержащих средах.

Достоверность представленных результатов

Достоверность и обоснованность сформулированных положений и выводов состоит в критической обработке и систематизации литературных данных, обеспечивается корректным использованием современных методик проведения экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов. Проведена большая работа по апробации полученных результатов на российских и

международных научных конференциях соответствующего профиля. В ходе выполнения диссертации успешно использованы современные методы исследования и приборы, соискатель сотрудничал с ЦКП им. Д.И. Менделеева, ЦКП Материаловедения и металлургии, лабораторией спектроскопии дефектных структур Института физики твердого тела Российской академии наук, лабораторией химического анализа Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт».

Представленная к рассмотрению диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, приложений и списка литературы. Объем работы составляет 140 страниц, в том числе 8 таблиц и 22 рисунка. Список использованной литературы включает 217 наименований.

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 («**Обзор литературы**») рассматриваются основы процесса электровосстановления хрома из растворов, содержащих соединения Cr(III). Описаны разработанные к настоящему времени растворы, предложенные для электроосаждения хрома из растворов, содержащих Cr(III), и некоторые сведения о кинетике и механизме протекающих на катоде реакций. Также уделено внимание проблеме электроосаждения сплавов тугоплавких металлов (Mo, W) из водных растворов, рассмотрено коррозионно-электрохимическое поведение этих сплавов. В конце главы приведены выводы по обзору литературы.

Глава 2 («**Методическая часть**») посвящена описанию объектов и методов исследований, экспериментальных установок и реактивов, методик приготовления электролитов и получения хромовых покрытий, методики исследования состава и поверхностных слоев покрытий. Электрохимические методы, использованные диссертантом, сводились к классическим потенцио- и гальвано- статическим и динамическим измерениям на потенциостате/гальваностате IPC-Pro L.

В главе 3 («**Экспериментальная часть**») представлены результаты исследования и проведено их обсуждение. Начинается глава с описания многочисленных экспериментов по получению хромовых покрытий, легированных вольфрамом из водных растворов, содержащих соединения хрома (III), различных лигандов и буферных добавок. Так как попытки осаждения хромовых покрытий с небольшим количеством вольфрама из водных растворов в присутствии формиата, оксалата, глицината и других лигандов оказались неудачными, был выбран водный диметилформамидный электролит. Далее описывается ряд экспериментов исследования закономерностей электроосаждения хрома из водно-диметилформамидных растворов, содержащих соединения Cr(III), на основании

которых определяются условия, соблюдение которых необходимо для устойчивого во времени осаждения покрытий.

Часть главы посвящена электроосаждению сплава Cr–C–W. Обсуждены данные о химическом и фазовом составе осаждаемого покрытия. Представлены данные зависимости содержания компонентов в катодном осадке от потенциала осаждения.

Заключительная часть главы посвящена коррозионно-электрохимическим свойствам покрытий Cr–C–W. Выводы полностью отражают полученные результаты.

Результаты, представленные в диссертационной работе «Электроосаждение Cr–C–W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III)» представляют несомненную значимость для научных исследований и практических разработок с целью получения коррозионностойкого защитного покрытия для стальных деталей с подслоем меди и никеля и могут быть использованы в учебном процессе кафедр ТЭП Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново, Вятского государственного университета, г. Киров и в других учебных заведениях РФ.

Работа прошла апробацию, её результаты обсуждались на международных и отечественных научных конференциях.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 9 публикациях, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе Павлова Леонида Николаевича имеются **замечания:**

1. В работе отсутствует обоснование выбора природы и концентрации органического компонента электролита – диметилформамида.

2. В формуле (2.4) для расчета электрохимического эквивалента сплава (С. 60) не учитывается большое содержание углерода в покрытии.

3. Непонятно, в результате протекания каких процессов в покрытии Cr–C–W появляются ионы W^- (С. 106 диссертации, С. 13 автореферата).

4. В списке литературы дважды приведена одна и та же публикация под номерами 78 и 103.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: п.1 «Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии»; п.3 «Электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных

покрытий и гальванопластика»; п.6 «Структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов».

Заключение

Рассматриваемая диссертация «Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III)» представляет собой завершенное исследование, является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача электроосаждения сплава Cr-C-W из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III), а также определены условия, соблюдение которых необходимо для устойчивого во времени осаждения покрытий. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Павлов Леонид Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв обсужден на заседании кафедры технологии электрохимических производств 13 марта 2017 года, протокол № 9.

И. о. заведующего кафедрой
Технологии электрохимических производств
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»,
Кандидат технических наук, доцент

Р.Ф. Шеханов

Секретарь кафедры технологии
электрохимических производств
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»,
Кандидат технических наук, ст. преподаватель

М.А. Матюшин

Подпись Р.Ф. Шеханова и М.А. Матюшина удостоверяю.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»)

Адрес: 153000, Российская Федерация, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

E-mail: rector@isuct.ru

Телефоны: +7 (4932) 32-92-41 ректорат;

Телефоны: +7 (4932) 30-73-46 коммутатор;

Факс: +7 (4932) 41-79-95

Официальный сайт: <http://www.isuct.ru>