

«Утверждаю»



Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

д.т.н., профессор

А.Н. Сабирзянов

« 6 » сентября 2018 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Кравченко Дмитрия Владимировича «Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

### **Актуальность тематики исследования**

Защитные покрытия кадмием востребованы во многих стратегически важных отраслях промышленности - космической, авиа- и кораблестроении, военной технике, ответственной автоматике и других, поскольку до сего времени не нашли себе адекватной замены.

Традиционно, для нанесения кадмиевых покрытий обычно применяют цианидные, серноокислые и комплексные сульфатно-аммонийные электролиты. Основным недостатком цианидных электролитов является их склонность к наводороживанию кадмируемых стальных изделий, что особенно критично для высокопрочных сталей и их ядовитость. Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью ( $РС_m$ ) и дают сравнительно более крупнокристаллические покрытия. Сульфатно-аммонийные электролиты по значению  $РС_m$  занимают промежуточное значение между серноокислыми и цианидными электролитами. Эти электролиты обладают высокой электропроводимостью и поляризуемостью. Наводороживание в этих электролитах существенно ниже, чем в цианидных.

В настоящее время представляет практический интерес усовершенствование процесса кадмирования деталей со сложным профилем поверхности, изготовленных из сталей средней прочности и высокопрочных сталей. Поэтому тему диссертационного исследования Кравченко Д.В., посвященного разработке процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфат-

но-аммонийного электролита в присутствии предложенной композиции ПАВ следует считать актуальной.

### **Общая характеристика работы**

По структуре диссертационная работа Кравченко Д.В. построена традиционно. Она включает оглавление (с.2-4), введение, раскрывающее актуальность работы, цели и задачи исследования, научную новизну, практическую ценность и личный вклад соискателя (с.5-9), обзор научно-технической и патентной литературы (с.10-41), методики экспериментов (с.42-57), экспериментальную часть (с.58-101), заключение (с.102-103), список публикаций по теме работы (с.104), список литературных источников (с.105-110), приложения, включающие технические условия на разработанную композицию ЦКН-04 (с.111), технологическую рекомендацию на процесс кадмирования деталей из сталей средней прочности (с.112), типовой технологический процесс и акт внедрения на АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение» (с.113-114), перечень предприятий на которых внедрен сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04С (с.115).

В литературном обзоре диссертации Кравченко Д.В. в достаточной мере раскрыты свойства и область применения кадмиевых покрытий. Представлен обзор отечественных и зарубежных электролитов кадмирования, их технологические и эксплуатационные свойства; приведен обзор различных классов добавок для электролитов кадмирования, нашедших применение в промышленности, описано влияние адсорбции различных групп ПАВ, оказываемое на процесс электроосаждения кадмия из рассматриваемых электролитов; рассмотрена проблема склонности к наводороживанию при кадмировании сталей средней прочности и высокопрочных сталей. Также приведены основные теоретические модели катодного восстановления ионов кадмия и особенности анодных процессов.

Диссертационная работа содержит 28 рисунков и 19 таблиц. Общий объем работы составляет 115 страниц. В работе использован 71 литературный источник.

Во введении автор ставит перед собой ряд задач:

1. Создание новой композиции ПАВ для сульфатно-аммонийного кадмирования.
2. Оценка влияния температуры, кислотности и предложенной композиции ПАВ на электроосаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.
3. Оценка степени наводороживания образцов из сталей 65С2ВА и 30ХГСА

при электроосаждении кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии предложенной композиции ПАВ.

4. Проведение испытаний сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии предложенной композиции ПАВ в производственных условиях на автооператорной гальванической линии.

Анализ представленных в работе результатов позволяет сделать вывод о том, что все из перечисленных задач решены в полном объеме.

Важной частью работы Кравченко Д.В. являются методики экспериментов, приведенные в главе 2. В этой части диссертационной работы автор продемонстрировал хороший уровень постановки и техники выполнения экспериментальных исследований. Использование классических химических и физико-химических методов исследования (поляризационные измерения, исследование механических свойств кадмированных образцов, количественное определение содержания водорода в сталях различной прочности) позволило автору получить достоверные экспериментальные данные и сделать ряд важных научных и практических выводов.

Основной частью диссертационной работы соискателя является описание полученных данных и их обсуждение (главы 3 и 4). Представленный материал характеризуется завершенностью выполненных работ в части задач исследования, поставленных автором. Обсуждение работы завершается выводами, которые основаны на экспериментальных данных, фундаментальных теоретических положениях и не вызывают сомнений.

Основные результаты диссертации изложены в 6 печатных работах опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и обсуждены на международной конференции.

Автореферат отвечает содержанию диссертации.

#### **Научная значимость и новизна, достоверность полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. В работе впервые получена и введена в состав сульфатно-аммонийного электролита добавка ЦКН-04, представляющая собой продукт конденсации гексаметилентетрамина и дихлорэтана (3 класс опасности). В качестве смазочного агента, не коагулирующего в сульфатно-аммонийном электролите, выбрана добавка ЦКН-04с (композиция неионогенных ПАВ, 3 класс опасности). Процессы восстановления кадмия в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ранее не изучались.
2. Получены данные по влиянию добавки ЦКН-04 и ЦКН-04с на электро-

осаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования.

3. Показано, что при введении композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, ингибирование катодного процесса начинается при значениях потенциала, близких к стационарному (поляризация электрода в диапазоне  $0,5 \div 0,6$  В), а область рабочих величин плотности тока начинается при нехарактерном для эффекта Лошкарева нижнем пределе.

4. Экспериментальным путем получена информация об отсутствии наводороживания основы образцов из высокопрочной рессорно-пружинной стали (65С2ВА) и углеродистой стали средней прочности (30ХГСА) при электроосаждении кадмия из исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в широком диапазоне катодных плотностей тока.

5. Предложена авторская методика количественного определения кроющей способности электролита, содержащего добавку, с использованием ячейки Хулла.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлена применением комплекса современных методов исследования и грамотной интерпретацией полученных результатов экспериментов.

Исследования, проведенные в рамках диссертационной работы, характеризуются новизной. Выводы, приведенные в заключительной части работы отражают основные результаты исследований автора. Обоснованность выводов обеспечена использованием современных научных представлений в области рассматриваемой проблематики, а также согласованностью полученных результатов и теоретических положений.

#### **Практическая значимость диссертации, личный вклад автора и рекомендации по использованию**

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показано, что в присутствии разработанной добавки ЦКН-04 сульфатно-аммонийный электролит кадмирования не уступает цианидному по кроющей способности.

2. На практическом примере продемонстрирована возможность применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для нанесения защитных покрытий на изделия из конструкционных углеродистых сталей средней прочности (30ХГСА) и высокопрочных сталей (типа рессорно-пружинной стали 65С2ВА).

3. Посредством промышленных испытаний, продемонстрирована практиче-

ская ценность и возможность применения сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для нанесения кадмиевого покрытия на детали сложной конфигурации, как в автоматическом режиме в ваннах автооператорных линий с программным управлением, так и в стационарных ваннах без применения дополнительных анодов и/или изменения положения деталей в гальванической ванне.

4. Разработан сульфатно-аммонийный электролит кадмирования, способный сохранять свои технологические свойства в течение более 500 А·ч/л в условиях корректировки по основным компонентам (серноокислый кадмий, серноокислый аммоний, композиция добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с).

Особо следует отметить личный вклад автора, который состоит в следующем:

1. Совместно с фирмой «НПП «СЭМ.М» разработаны технические условия на сульфатно-аммонийный электролит кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с ТУ 2499-010-18261586-15.

2. Совместно с ФГУП ВИАМ проведена работа по включению сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в состав нормативных отраслевых справочников. Разработана технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности».

3. На основании технологической инструкции ТР 1.2.2504-2015, на АО «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение» разработан и внедрен в производство типовой технологический процесс «Кадмирование сульфатно-аммонийное» (акт внедрения типового техпроцесса ТТП № 59-I-V от 25.10.2016).

Таким образом, полученные результаты имеют существенное научное и практическое значение в технологии электрохимических процессов получения противокоррозионных защитных покрытий и рекомендуются для внедрения в гальванические производства отечественной промышленности.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, могут быть использованы для выполнения научных исследований и организации учебного процесса в следующих научных организациях и вузах: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Федеральное государственное бюджетное образова-

тельное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина» и др.

#### **Общие замечания:**

В ходе рассмотрения и детальной проработки диссертационной работы и автореферата Кравченко Д.В. выявлены следующие замечания:

1. Малое число использованных литературных источников, в том числе и по добавкам, изменяющим рассеивающую и кроющую способности электролитов, а также небольшое число ссылок за последние пять лет.
2. Следовало бы более детально обосновать выбор добавок, изменяющих рассеивающую и кроющую способности электролита кадмирования и провести сравнительные эксперименты с известными ингредиентами.
3. Вызывает вопросы точность и достоверность определения степень наводороживания стальных изделий при значениях последней  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  % мас. с учетом погрешности применяемого метода измерения.

Перечисленные замечания не умаляют достоинств работы, не затрагивают основные результаты, полученные автором и, соответственно, не снижают общей хорошей оценки рецензируемой диссертационной работы.

#### **Заключение**

Рассматриваемая диссертация Кравченко Дмитрия Владимировича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой изложены новые научно-обоснованные технологические решения и разработан процесс электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с, по кроющей способности не уступающего цианидному электролиту кадмирования и не склонного к наводороживанию кадмируемых стальных изделий, что имеет значение для развития гальванотехники и машиностроения страны.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа Кравченко Дмитрия Владимировича соответствует критериям пунктов 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства РФ от 24

сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, в том числе п. 3 - электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий, гальванопластика и п. 6 - структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов, а ее автор Кравченко Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа, отзыв на диссертацию заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании кафедры «Технологии электрохимических производств» ФГБОУ ВО «КНИТУ» «03» сентября 2018 г., протокол № 69 – 7/18.

Зав. кафедрой технологии электрохимических производств,  
д.х.н., профессор  Александр Федорович Дресвянников

Профессор кафедры технологии электрохимических производств,  
д.х.н., доцент  Яков Васильевич Ившин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
К.Маркса ул., д. 68, г. Казань, 420015. Тел. 843 231-43-16,  
E-mail: [alfedr@kstu.ru](mailto:alfedr@kstu.ru)

Подпись Дресвянникова А.Ф. и Ившина Я.В. заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»

03.09.18

   
З.В. Коновалова