

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.06, созданного на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «27» сентября 2018 года, протокол № 11

О присуждении Кравченко Дмитрию Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с» в виде рукописи по специальности 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, технические науки, принята к защите «28» июня 2018 года, протокол № 8, диссертационным советом Д 212.204.06, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «11» апреля 2012 года № 105/нк).

Соискатель Кравченко Дмитрий Владимирович, «24» октября 1986 года рождения, в 2009 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации в 2017 году.

Работает в акционерном обществе «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение» в должности ведущего инженера-технолога по гальванообработке.

Диссертация выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель - кандидат технических наук, доцент Смирнов Кирилл Николаевич, гражданин Российской Федерации, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Соловьёва Нина Дмитриевна, гражданка Российской Федерации, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиала) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», Энгельс;

кандидат технических наук Демаков Александр Геннадьевич, гражданин Российской Федерации, начальник научно-исследовательской лаборатории в составе научно-исследовательского отдела Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н. Л. Духова», Москва,

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, в своем *положительном* заключении, подписанном доктором химических наук, профессором Дресвянниковым Александром Федоровичем, заведующим кафедрой «Технологии электрохимических производств», и доктором химических наук, доцентом Ивциным Яковом Васильевичем, профессором той же кафедры, указала, что 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 (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части пункта 3 и пункта 6, 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 и отзыв на диссертацию заслушаны, обсуждены, одобрены и утверждены на заседании кафедры «Технологии электрохимических производств» «3» сентября 2018 года, протокол № 69-7/18).

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ.

В публикации по теме диссертационной работы вошли результаты исследования влияния композиций ЦКН-04 и ЦКН-04с на процесс электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита. Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 70-80% и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, и написании работ. Общий объем опубликованных работ составляет 56 страниц. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Соискателем опубликована 1 работа в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Патенты, авторские свидетельства, монографии, учебники и учебные пособия отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №3. с. 30-34.

2. Никифоров А.А., Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности // Труды ВИАМ. 2016. № 12(48). с. 93-102.

3. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. №4. с. 10-15.

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

Отзывы поступили от: кандидата технических наук, Одиноковой Ирины Вячеславовны, доцента кафедры «Детали машин и теория механизмов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»; кандидата технических наук, Салаховой Розалии Кабировны, начальника сектора «Физико-химические способы обработки и защиты поверхности деталей» Ульяновского научно-технологического центра (филиала) Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (государственный научный центр Российской Федерации)»; кандидата технических наук, Никитина Виктора Владимировича, генерального директора общества с ограниченной ответственностью «БАСФ Промышленные металлы»; кандидата технических наук, Устиненковой Людмилы Евгеньевны, заместителя генерального директора общества с ограниченной ответственностью «ЭДМ-К1»; кандидата химических наук, Дровосекова Андрея Борисовича, старшего научного сотрудника лаборатории строения поверхностных слоев Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина Российской академии наук; Шимины Сергея Геннадьевича, главного специалиста по защитным покрытиям и неметаллам акционерного общества «Казанский Гипрониавиапром»; кандидата химических наук, Катраева Сергея Львовича, заведующего лабораторией общества с ограниченной ответственностью «Химсинтез» и кандидата технических наук, Чумакова Владимира Игоревича, заместителя директора общества с ограниченной ответственностью «Химсинтез»; кандидата технических наук, Лыткина Николая Александровича, инженера химико-материаловедческой

лаборатории центральной научно-исследовательской лаборатории публичного акционерного общества «Машиностроительный завод»; кандидата технических наук, доцента Сосновской Нины Геннадьевны, заведующего кафедрой «Технология электрохимических производств» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ангарский государственный технический университет»; доктора технических наук, Скопинцева Владимира Дмитриевича, доцента кафедры общей и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный медико-стоматологический университет имени А. И. Евдокимова».

В отзывах содержатся замечания:

На рисунках 2, 3 отсутствует обозначение единиц измерения катодной плотности тока. На рисунке 5 отсутствует описание применяемых обозначений внешнего вида кадмиевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла (Яу-270). На рисунке 14 не приведена шкала оценки внешнего вида кадмиевых покрытий при длительном электролизе. Автором делается вывод о чисто электрохимическом расходе добавки ЦКН-04 во время электролиза (примерно 2 мл на 10 А*ч), однако, добавка, вероятно, может расходоваться и с выносом электролита из ванны. При визуальной оценке внешнего вида образцов (рис. 5, 13, 14, 15) желательно дать ссылку на использованные методики органолептического контроля. Отсутствуют сравнительные экспериментальные результаты по наводороживанию сталей при их кадмировании в цианидных и сульфатных электролитах для доказательства конкурентного преимущества разработанного сульфатно-аммонийного электролита. Не проведена оценка внутренних напряжений в полученных кадмиевых покрытиях. В разделе «научная новизна» и в выводах говорится о новой универсальной методике определения кроющей способности, однако, в методической части приведено две методики. Как производилось удаление кадмиевого покрытия на образцах для количественного определения водорода в вакуумном анализаторе? Возможно ли искажение результатов количественного определения водорода за счет наводороживания подложки образцов на этапе снятия покрытия? Используемый термин «белая» коррозия имеет отношение к цвету продуктов коррозии кадмия (обычно термин применим для описания продуктов коррозии цинкового покрытия)? Обсуждалось ли влияние подложки на «кроющую» способность исследуемого кадмиевого электролита? Учитывались ли понятия «перенапряжение кристаллизации» при выделении кадмия на различных металлах, особенно в начальной стадии кристаллизации? На мой взгляд, при обсуждении результатов в некоторых случаях характеристику «качественные кадмиевые покрытия», полученные в определенных условиях, не стоило заменять характеристикой «кроющая» способность электролита. На странице 9 автореферата указывается, что появление площадки предельного адсорбционного тока на катоде объясняется многослойной совместной адсорбцией композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с. Однако, из анализа графика на рис. 6 следует, что наличие только добавки ЦКН-04 в электролите также приводит к появлению площадки предельного тока (кривая 2 на рис. 6). В части определения кроющей способности по 2-й методике не показана ориентация образца в ванне (параллельно или перпендикулярно аноду). Отрабатывался ли процесс нанесения оксидного фосфата на кадмиевое покрытие, полученное из разработанного электролита? В методической части не указан метод контроля толщины кадмиевого покрытия. В автореферате не уделено внимания современным методам исследования поверхности, что важно для более полного понимания механизмов влияния добавок на морфологию получаемых осадков. Несмотря на коммерческую ценность для производителя состава добавок ЦКН, представляется интересным более подробно рассмотреть классы соединений, использовавшихся в качестве ПАВ, их влияние по отдельности и совместно на процесс электроосаждения кадмия. В автореферате не отражено влияние состава электролита по основным компонентам на его эксплуатационные свойства. При наличии широкого многообразия ПАВ, влияющих на процесс электроосаждения выбраны исключительно добавки ЦКН, без сопоставления с другими видами ПАВ. Оценивалось ли влияние примесей ионов тяжелых металлов, попадающих в электролит в условиях производства, на качество получаемого кадмиевого покрытия? Требуется ли предварительная проработка электролита под током после его приготовления? Так как деталь многопрофильная, то каким методом определяли качество кадмиевого покрытия и ее толщину? Как оценивали качество хроматной пленки после хроматирования? Состав электролита при нанесении

покрытия для коррозионных испытаний (табл. 3) отличается от состава исследованных электролитов (табл.1). Что автор имеет в виду, используя термин «специфическая адсорбция» изучаемой добавки? Возможно, необходимо было привести схему этой адсорбции. В разделе «Личный вклад автора» ни слова не говорится об участии его в проведении экспериментов. Отсутствует статистическая обработка результатов; она особенно важна, поскольку помимо многочисленных традиционных факторов, влияющих на показатели процесса электроосаждения, появляется дополнительный – использованные добавки не являются индивидуальными веществами, а смесями веществ, состав и свойства которых могут отличаться в зависимости от условий их синтеза. Не рассмотрен анодный процесс в присутствии исследованных добавок, что может привести к ухудшению качества при длительной эксплуатации электролита. Критерием оценки коррозионной устойчивости образцов принято время на образование продуктов коррозии и площадь пораженной поверхности, однако представлены данные только по второму показателю.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области нанесения функциональных гальванических покрытий, а также в вопросах технологии электрохимических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций, монографий и патентов в данной области, и дает возможность оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *определены* технологические режимы процесса электроосаждения кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с;

- *получены* сведения о степени наводороживания стальных образцов в процессе кадмирования в сульфатно-аммонийном электролите с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *изучено* влияние добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с на рассеивающую способность по металлу и кроющую способность сульфатно-аммонийного электролита кадмирования, а также изменение зависимости выхода по току кадмия от катодной плотности тока, температуры и кислотности электролита;

- *доказано*, что в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования, ингибирование катодного процесса начинается при значении потенциалов близких к стационарному (поляризация электрода составляет $0,5 \div 0,6$ В), а диапазон рабочих плотностей тока начинается со значений нехарактерно низких для эффекта Лошкарева;

- *показано*, что процесс электроосаждения кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с в широком диапазоне катодных плотностей тока не приводит к снижению механических свойств или увеличению содержания водорода в образцах из углеродистой стали средней прочности (30ХГСА), а также не приводит к увеличению содержания водорода в образцах из высокопрочной рессорно-пружинной стали (65С2ВА);

- *предложена* новая методика количественной оценки кроющей способности электролитов с использованием ячейки Хулла (Яу-270).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- *доказано*, что сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с новой добавкой ЦКН-04 не уступает цианидному по кроющей способности, при этом такой электролит способен сохранять свои технологические свойства в течение более 500 А·ч/л в условиях корректировки по основным компонентам и рН;

- промышленными испытаниями подтверждена целесообразность применения малотоксичного сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с для нанесения кадмиевого покрытия на детали сложной конфигурации как в ваннах автооператорных линий, так и в стационарных ваннах без применения дополнительных анодов и/или изменения положения деталей в ванне.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, в частности на предприятиях приборо-, машино-, авиа- и судостроения, использующих кадмиевые покрытия для защиты от коррозии, улучшения свинчиваемости резьбовых соединений, для сохранения способности поверхности изделия к пайке и другое; а также в учебном процессе при подготовке

бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология», в частности в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева, Казанском национальном исследовательском технологическом университете и других высших учебных заведениях Российской Федерации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– экспериментальные данные получены на современном оборудовании, с анализом погрешностей и проверкой воспроизводимости определяемых величин;

– теоретические представления об исследуемых явлениях и процессах построены на известных проверяемых данных, согласуются с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

– достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню и подтверждена их согласованностью, а также включением технических условий на разработанный электролит кадмирования (ТУ 2499-010-18261586-15) в нормативно-отраслевые справочники Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности») и актом внедрения типового техпроцесса ТПП № 59-I-V от 25.10.2016 в цехе защитных покрытий акционерного общества «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение»;

– выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о процессах электроосаждения кадмия из комплексных бесцианистых электролитов.

Личный вклад соискателя состоит в включенном участии на всех этапах процесса; непосредственном участии в постановке основных задач исследования; получении исходных данных; проведении всех экспериментов; обработке и корректной интерпретации полученных экспериментальных данных; разработке новых методов эксперимента, экспериментальных стендов и установок; личном участии в апробации результатов исследования в промышленности; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения, состоящие в разработке процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с, внедрение которого вносит значительный вклад в развитие различных отраслей промышленности и машиностроения.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту научной специальности 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части пункта 3 – электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика, пункта 6 – структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионностойких и защитных материалов.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

На заседании «27» сентября 2018 года, протокол № 11, диссертационный совет принял решение присудить Кравченко Дмитрию Владимировичу ученую степень кандидата технических наук по специальности 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 17, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

В.А.Колесников

Ученый секретарь диссертационного совета

В.Т.Новиков

