



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной деятельности и
интеграции с производством КНИТУ

д.т.н., профессор

И. А. Абдуллин

2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Логиновой Ольги Юрьевны на тему: «Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность избранной темы.

Значительное внимание исследователей к сплавам никель-фосфор обусловлено разнообразием ценных функциональных свойств таких покрытий (твердость, износостойкость, высокая коррозионная стойкость, аморфность структуры, паяемость, магнитные свойства и другие), а также рядом недостатков существующих технологий их получения. Известно несколько способов получения никель-фосфорных покрытий, наиболее распространенным является химический способ, который позволяет получать равномерные по толщине покрытия на изделиях. Основным недостатком такого процесса является достаточно высокая его стоимость из-за короткого срока службы растворов с одновременным решением экологических вопросов при очистке соответствующих сточных вод. Недостатком химического способа является также меняющееся в ходе эксплуатации растворов скорость осаждения. Преимуществом электрохимического осаждения никель-фосфор является возможность скоростного наращивания сплава, получения покрытия заданной толщины и главное, лучшая управляемость процессом с целью получения необходимых функциональных свойств покрытия.

Диссертационная работа Логиновой О.Ю. направлена на усовершенствование существующих технологий осаждения сплава, а также

на решение экологических проблем гальванического производства. Применение электрохимического метода осаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного раствора с пониженными концентрациями компонентов позволяет получать качественные покрытия никель-фосфор с высокими физико-механическими характеристиками, а также уменьшить ресурсопотребление, тем самым, снижая антропогенное воздействие на окружающую среду.

Исходя из вышеизложенного, следует, что *актуальность* и целесообразность диссертационной работы Логиновой О.Ю. не вызывает сомнений.

Цель работы заключается в разработке процесса осаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженными концентрациями компонентов и установлении функциональных свойств полученных покрытий.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

Показана возможность электроосаждения сплава никель-фосфор из электролитов с пониженными концентрациями компонентов раствора, уточнена роль аминокислотной кислоты в сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите при электроосаждении сплава никель-фосфор. Впервые проведены исследования физико-химических и физико-механических свойств сплава никель-фосфор, полученных из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов в сравнении с никелевыми и хромовыми покрытиями. Также впервые установлена возможность применения режима реверсного тока с целью увеличения рассеивающей способности электролита. Новизна разработки подтверждается заявкой на выдачу патента РФ № 2015156335.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в следующем:

Разработаны условия электроосаждения сплава никель-фосфор с высокой твёрдостью, износостойкостью и коррозионными свойствами из электролита с пониженными концентрациями компонентов электролита. Выданы рекомендации по корректировке электролита при длительном электролизе. Предложен способ повышения рассеивающей способности раствора электрохимического осаждения сплава никель-фосфор.

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 Центрами коллективного пользования им. Д. И. Менделеева, физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, лабораторией строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Представленная к рассмотрению диссертационная работа состоит из введения, обзора научной и патентной литературы, методической части, экспериментальной части, заключения, списка условных обозначений и приложений. Объём работы составляет 148 страниц, в том числе 26 таблиц и 53 рисунка. Список использованной научной и патентной литературы включает 171 наименование.

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

В главе 1 «Обзор научной и патентной литературы» рассмотрены два способа получения покрытий никель-фосфор – химический и

электрохимический. Основное внимание соискатель уделяет электрохимическому методу. Рассмотрено несколько механизмов электроосаждения сплава никель-фосфор, закономерности электроосаждения никеля из электролитов с аминокислотой, указаны составы применяемых электролитов и области применения никель-фосфорных покрытий. В конце главы приведены выводы по обзору литературы.

Обзор литературы представляет самостоятельную ценность и может быть использован, как справочная литература.

Глава 2 «Методики экспериментов» посвящена описанию объектов и методов исследований. Анализ составов электролитов проводили трилонометрическим титрованием и методом капиллярного электрофореза. Физико-химические свойства сплава никель-фосфор были изучены методами: фотометрическим, РФЛА, СЭМ, РФА. Микротвёрдость покрытий определяли на микротвёрдомере «HVS-1000». Износостойкость покрытий определяли на установке Taber Linear Abraser 5750 («TABER Industries», США) с использованием абразива CS-17. Электрохимические методы, использованные диссертантом, сводились к классическим потенцио- и гальвано- статическим и динамическим измерениям на потенциостате P-30 «Elins».

В главе 3 представлены результаты исследования и проведено их обсуждение. Начинается глава с изучения свойств сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов. Далее представлены данные о выходе по току и содержании фосфора в покрытии в зависимости от условий электроосаждения и концентрации основных компонентов, на основании которых был выбран оптимальный состав электролита для дальнейшего изучения функциональных свойств получаемых покрытий. Представлены результаты измерения микротвёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости сплава и его защитной способности. Обсуждены данные о химическом и фазовом составе никель-фосфорных покрытий. Небольшая часть третьей главы посвящена рассеивающей способности сульфатно-

глицинатно-хлоридного и способу ее улучшения при использовании режима реверсного тока. Заключительная часть третьей главы посвящена испытанию электролита в условиях длительного электролиза и установлению сроков его корректировки. Выводы полностью отражают полученные результаты.

Результаты, представленные в диссертационной работе «Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор», *представляют несомненную значимость* для научных исследований и практических разработок с целью получения твердых и износостойких покрытий на деталях и могут быть рекомендованы для использования на предприятиях с гальваническими цехами, в которых есть процессы нанесения никель-фосфорных покрытий, а также в учебном процессе кафедр электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедрах ТЭП КНИТУ (КХТИ), г. Казань, Вятский государственный университет, г. Киров и других учебных заведениях РФ.

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

Основные положения диссертации получили полное отражение в 16 публикациях, из них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе Логиновой Ольги Юрьевны имеются замечания:

1. При исследовании ионного состава электролитов (раздел 3.1.1) не учтены возможности образования в них полиядерных и гетеролигандных комплексных соединений. По этой причине, результаты рисунков 3.1, 3.2 и вывод пункт 2 являются весьма сомнительными.
2. Обсуждение результатов электрохимических исследований в водных средах с учетом химических аспектов необходимо проводить при наличии данных о рН приэлектродного слоя, что позволяет получить наиболее достоверные сведения.

3. Стр. 7. Автор отмечает, что работа характеризуется логичность построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения. Давать оценку работы могут официальные оппоненты и специалисты, которые участвуют в обсуждении диссертационной работы.
4. На стр. 75 снижение выхода по току сплава никель-фосфор автор связывает с увеличением адсорбции глицина и степенью заполнения поверхности электрода. Учитывая, что на электроде будут образовываться поверхностные глицинатные комплексы никеля, снижение выхода по току связано с тем, что глицин является донором протонов в реакции выделения водорода.
5. В работе также содержатся некоторые неточности:
 - На стр.25 указывается о электролитах на основе 6-ти валентного хрома. Однако в представлении метода валентных связей численное значение валентности соответствует числу ковалентных связей, которые образует атом.
 - На стр.45 указывается стандартный потенциал хлорид серебряного электрода, однако запись электрода произведена не по рекомендованным ИЮПАК правилам. Вначале указывается раствор, а затем примыкающий к нему электрод, поскольку слева при записи предполагается стандартный водородный электрод.
 - На стр.85 неудачное название раздела 3.2.4. «Дополнительные включения в покрытия никель-фосфор».
 - На стр. 88, когда используется нестационарная форма тока, желательно давать более подробную информацию о его характеристиках.
 - На стр. 111 энергию активации принято выражать в «Дж/моль».

- На стр. 124 приведен состав электролита. Из работы неясно, надо ли для его использования в производственных условиях чистить компоненты, также как изложено в разделе 2.1.1 «Приготовление электролитов и их составы»?

- В автореферате, так и в диссертации на рисунках с анодными поляризационными кривыми (рисунки 3.32, 3.33) ось подписана i_k , А/см², в то время как подпись должна быть i_a , мА/см².

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: п.2 «Электрохимические, химические, физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии»; 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 «Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор» представляет собой завершенное исследование, является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача электроосаждения сплава никель-фосфор из электролитов с пониженными концентрациями компонентов, что делает процесс более экологичным. Установленные закономерности изменения функциональных свойств получаемых покрытий в зависимости от состава раствора и режима электролиза имеют существенное научное и практическое значение в технологии электрохимических процессов получения никель-фосфорных покрытий. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов диссертация

соответствует требованиям п. 9-14 «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 - Логинова Ольга Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв обсужден на заседании кафедры технологии электрохимических производств 30 ноября 2016 года, протокол 69-8/16.

Доктор химических наук, профессор,
и.о. заведующего кафедрой
технологии электрохимических
производств ФГБОУ ВО «КНИТУ»
e-mail: ivshin@kstu.ru
телефон (843)231-89-67



Ившин Яков Васильевич

Доктор химических наук, профессор
кафедры технологии
электрохимических производств
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
e-mail: berezin@kstu.ru
телефон (843)231-95-06



Березин Николай Борисович

Подпись Ившин Яков Васильевич
Березин Николай Борисович
Удостоверяется.
Начальник Отдела ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Перельгина
20/16

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Адрес : 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,

г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

E-mail : office@kstu.ru

Тел. / Факс +7 (843) 238-56-94 Отдел канцелярии и делопроизводства

Тел. +7 (843) 231-42-16 Отдел канцелярии и делопроизводства

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