

Утверждаю
Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
Пензенского государственного
университета, д.т.н., профессор
Артемов И.И.



3 сентября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации «Пензенский государственный университет», на диссертационную работу Рыбина Андрея Александровича «Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов с органическими добавками», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Представленная диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания методики эксперимента, раздела экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 26 таблиц, библиографический список из 107 наименований.

1. Актуальность работы.

Диссертационная работа Рыбина Андрея Александровича безусловно актуальна, так как направлена на разработку наиболее перспективных кислых сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий, которые имеют довольно простой состав, позволяют работать с растворимыми анодами, являются более безопасными для окружающей среды и обеспечивают получение качественных покрытий сплавом индий-олово, применяемых в приборостроении.

2. Краткое содержание работы.

Во введении автором кратко рассмотрены области применения сплава олово-индий. Обоснована актуальность темы.

В первой главе рассмотрены основные закономерности совместного разряда ионов металлов при образовании сплавов. Проанализированы сведения о зависимости состава сплава от режима электролиза и состава электролита. Рассмотрены возможные механизмы влияния поверхностно-активных органических веществ на процесс электроосаждения металлов и сплавов, существующие представления о механизме и основных закономерностях процессов блескообразования и выравнивания. Представлены литературные данные о различных электролитах, используемых для получения сплава Sn-In, определена цель выполняемой работы. Считаю необходимым отметить, что данный раздел содержит обширный материал по рассматриваемой проблеме и изложен грамотным техническим языком.

Во второй главе автор приводит используемые методы исследования технологических и кинетических закономерностей электроосаждения сплава олово-индий, а также физико-механических свойств покрытий.

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме на стационарном и вращающемся дисковом электродах (ВДЭ) на потенциостате ПИ-50-1. Измерение дифференциальной емкости проводили с помощью моста переменного тока Р-5027 в комплекте с потенциостатом с использованием стеклянной четырехэлектродной ячейки.

Степень блеска покрытий измеряли на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2. Выравнивающую способность определяли на пологом синусоидальном микропрофиле с помощью профилографа-профилометра «Калибр» модель 252. Рассеивающую способность определяли в щелевой ячейке Моллера. Микротвердость осадков сплава Sn-In измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,196 Н. Внутренние напряжения измеряли методом деформации гибкого катода. Переходное сопротивление определяли по ГОСТ 9.302-88. Испытание паяемости покрытий проводили согласно ГОСТ 23752-79. Прочность сцепления покрытия с основой оценивали в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (метод изгиба, метод нанесения сетки царапин). Пористость покрытий

определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88. Набор используемых методов исследования позволяет сделать заключение, что полученные Рыбиным А.А. результаты и сделанные при этом выводы обладают достаточно высокой достоверностью.

Третья глава содержит экспериментальные данные о выборе поверхностно-активных органических веществ для электроосаждения сплава Sn-In из сульфатных электролитов, о влиянии концентрации компонентов исследуемых электролитов на рабочий интервал плотностей тока для получения блестящих покрытий, состав сплава и выход по току. Установлено, что состав сплава в значительной степени зависит от катодной плотности тока и соотношения концентраций Sn (II) и In (III) в электролите. Содержание индия в сплаве составляет 1-57 мас.%, выход по току изменяется в пределах 28-98 %. С ростом катодной плотности тока содержание индия в сплаве, а также выход по току уменьшаются.

Результат исследования катодной поляризации при выделении олова, индия и сплава Sn-In из сульфатных электролитов показал, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией, которая обусловлена присутствием в электролите органических веществ.

В этом разделе приведены экспериментальные данные по выравнивающей и рассеивающей способности сульфатных электролитов с органическими добавками. Обнаружено, что при электроосаждении сплава Sn-In из сульфатных электролитов с органическими добавками, которые образуют на поверхности электрода полимолекулярные адсорбционные слои, наблюдается эффект положительного выравнивания микропрофиля поверхности. При этом катодная поляризация с ростом скорости вращения дискового электрода уменьшается. Установлено, что наибольшие значения рассеивающей способности наблюдаются в электролите, содержащем синтанол ДС-10, формалин, кумарин. Рассеивающая способность по току PC_T находится в пределах 15-38 %, а рассеивающая способность по металлу PC_M в интервале 16-40 %.

Приведены данные по исследованию физико-механических свойств покрытий сплавом Sn-In, фазового состава сплава при различном содержании индия. Показано, что осадки сплава имеют небольшие внутренние напряжения, при толщинах более 6 мкм беспористые, сохраняют способность к пайке в течение года, фазовый состав сплава олово-индий соответствует диаграмме состояния металлургического сплава. Определена химическая и электрохимическая стабильность сульфатных электролитов, рекомендованы условия корректировки электролитов в процессе электролиза.

Необходимо отметить достаточно большой объем выполненных автором экспериментальных исследований.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Полученные автором результаты строго обоснованы, так как базируются известных теоретических положениях в области электроосаждения сплавов и на применении современных методов и оборудования исследования.

Научные положения, выводы и рекомендации содержательны и отражают существо полученных результатов при решении научной проблемы.

4. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.

На основе сопоставления потенциалов ионизации органических веществ показано, что в электролите с синтанолом ДС-10 ($I=9,47$ эВ) и формальдегидом ($I=10,88$ эВ) получают матовые покрытия сплавом Sn-In. При совместном присутствии синтаноло ДС-10, формальдегида, бутиндиола-1,4 ($I=9,77$ эВ); синтаноло ДС-10, формальдегида, бутендиола-1,4 ($I=9,13$ эВ); синтаноло ДС-10, формальдегида, кумарина ($I=8,97$ эВ) образуются блестящие покрытия в интервале плотностей тока $i_k = 1-7$ А/дм². Показано, что блестящие покрытия сплава образуются также в электролитах, если вместо синтаноло ДС-10 применять препарат ОС-20 ($I=9,2$ эВ). Установлено, что потенциалы ионизации органических веществ, которые способствуют образованию блестящих покрытий сплавом Sn-In, находятся в пределах 8,97-9,77 эВ.

Анализ катодных поляризационных кривых с учетом парциальных плотностей тока для олова и индия показал, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией, которая обусловлена присутствием в электролите поверхностно-активных органических веществ.

Впервые исследована выравнивающая способность сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий. Установлено, что электролиты для получения блестящих покрытий обладают положительной выравнивающей способностью.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что основные результаты диссертационной работы являются установленными научными фактами.

5. Практическая ценность состоит в том, разработаны составы сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава Sn-In. Определены физико-механические свойства покрытий. Показано, что введение в сульфатные электролиты антиоксиданта Р-1 (вещество из ряда ароматических аминов) уменьшает химическое окисление Sn(II) кислородом воздуха и повышает химическую и электрохимическую стабильность электролита. Даны рекомендации по корректировке электролитов в процессе электролиза. Разработан экспресс-метод для анализа состава сплава олово-индий.

Новизна, практическая значимость результатов работы подтверждена патентом Российской Федерации.

6. Апробация и публикации.

Результаты работы докладывались на Всероссийской научно-технической конференции «Высокие, критические электро- и нанотехнологии» (Тула, 2011); XIII, XV научно-технических конференциях молодых ученых и аспирантов НИРХТУ (Новомосковск, 2011, 2013); XXVIII научной конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИРХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск, 2011); 9-й Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические

технологии – 2012» (Москва, 2012); IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Иваново, 2012).

По результатам проведенных исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе: 6 статей (из них 5 публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК), 10 тезисов докладов, 1 патент РФ.

7. Замечания по диссертации.

1. Целесообразно привести диаграмму состояния сплава индий-олово;
2. Нет вывода по 1-й главе;
3. При определении кумарина с применением марганцовокислого калия происходит окисление и других органических веществ находящихся в электролите;
4. При определении РС не указано, каким образом учитывалось изменение состава покрытия;
5. На стр. 35, 52 и далее приводится формула соли индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, но не приведен ГОСТ или ТУ на него. Нет технических условий и на другие вещества используемы в работе;
6. Автор не приводит технологии разработанных процессов электроосаждения сплава олово-индий;
7. Вывод автора (стр. 62): «Значительное снижение выхода по току в электролите с более высокой концентрацией соли индия связано с тем, что в этом случае образуется сплав, содержащий более высокий процент индия, перенапряжение выделения водорода на котором значительно меньше, чем на олове, что приводит к увеличению выделения водорода и снижению выхода по току сплава.» - требует обоснования.
8. Замечание автора (стр.75) , что характер зависимости $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплава Sn-In не всегда верно отражает фазовый состав сплава, полученного электрохимическим путем, не обоснован;
9. На стр. 108 в таблице 3.24 приведена зависимость микротвердости от состава сплава, а не плотности тока, как указано в тексте выше;

10. Антифрикционные свойства данных покрытий автором не исследовались, однако рекомендации по их возможному применению имеются на стр. 111;
11. Применение методики определения индия в сплаве по потенциалу покрытия в исследуемом электролите требует уточнения (время выдержки покрытия в растворе и состав электролита).
12. Зависимость степени блеска покрытий сплавом Sn-In от состава электролита и плотности тока показывает, что в электролитах с бутиндиолом-1,4, бутендиолом-1,4 и кумарином степень блеска покрытий с ростом катодной плотности тока проходит через максимум, однако, причина этого явления не указывается (стр.58).
13. Не приводятся данные об электрохимическом превращении молекул органических веществ в сернокислом электролите на катоде или аноде.

8. Заключение.

Диссертация Рыбина Андрея Александровича является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены теоретические положения, научные и практические результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для получения гальванических покрытий сплавом индий-олово из наиболее перспективных кислых сульфатных электролитов.

Полученные в диссертации научные и практические результаты соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

Диссертация отвечает требованиям ВАК, выполнена на достаточно высоком научном уровне и имеет большую практическую значимость, соответствует паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по следующим пунктам: 1 - Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в

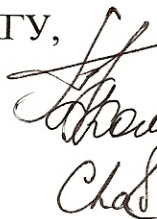
химических источниках электрической энергии; 3 -Электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Из выше изложенного следует, что рассматриваемая работа соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор – Рыбин Андрей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании кафедры "Химия" от 2 сентября 2015 г., протокол №1.

Декан факультета физико-математических и
естественных наук, зав. кафедрой «Химия» ПГУ,
д.т.н., профессор
Доцент кафедры «Химия», к.т.н.
Доцент кафедры «Химия», к.т.н.



Перелыгин Ю.П.
Кольчугина И.Г.
Кабанов С.В.

Подписи Перелыгина Ю.П., Кольчугиной И.Г.,
Кабанова С.В. удостоверяю
Ученый секретарь Ученого совета
Пензенского государственного
Университета, к.т.н., доцент




О.С. Дорофеева