

ОТЗЫВ

официального оппонента Балмасова Анатолия Викторовича 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.

Электроосаждение сплавов металлов имеет важное значение для развития различных отраслей промышленности, т.к. покрытия сплавами зачастую превосходят покрытия индивидуальными металлами по ряду технологических характеристик. Вместе с тем, процессы электроосаждения сплавов являются более сложными в практической реализации, поскольку состав покрытия сильно зависит от режима электролиза и состава электролита. При этом подбор компонентов таких электролитов проводится, в основном, эмпирическим путем.

Покрытия сплавом олово-индий применяют в производстве изделий электронной техники, для получения антифрикционных и износостойких покрытий. Наибольшее применение для осаждения сплавов олово-индий получили сульфатные электролиты. Однако существующие электролиты обладают низкой производительностью и позволяют получать только матовые покрытия. Поэтому диссертационную работу Рыбина А.А., посвященную разработке сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения блестящих покрытий сплавами олово-индий, следует считать **актуальной**.

Для достижения поставленной цели в ходе выполнения диссертационной автором был проведен большой объем теоретических и экспериментальных исследований, что позволило обосновать выбор блескообразующих добавок, установить кинетические закономерности осаждения сплавов олово-индий и их компонентов, определить влияние состава электролита на химический и фазовый состав покрытий, их физико-химические свойства.

Несомненный интерес вызывает **научная новизна** результатов, полученных А.А. Рыбиным. Им впервые установлено, что потенциалы ионизации органических веществ, обеспечивающих электроосаждение блестящих покрытий сплавом олово-индий из сульфатных электролитов, должны находиться в пределах 8,97 – 9,77 эВ. На основе анализа парциальных поляризационных кривых впервые показано, что в

исследованных электролитах олово и индий выделяются со сверхполяризацией, обусловленной адсорбцией органических добавок. Разработанные электролиты обладают положительной выравнивающей способностью.

Практическую значимость имеют результаты исследований состава и физико-химических свойств покрытий, осаждаемых из электролитов, разработанных А.А. Рыбиным. Для повышения стабильности электролитов предложено ограничивать рабочую температуру и вводить в их состав антиоксидант Р-1, даны рекомендации по корректировке на основании результатов разработанного метода экспресс-анализа покрытий.

Подтверждением новизны и практической значимости работы является полученный автором патент РФ № 2458188.

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, включая 61 рисунок, 26 таблиц и список использованных источников из 107 наименований.

Во введении автор обосновывает необходимость исследования процессов электроосаждения покрытий сплавами олово-индий, которые находят применение в различных отраслях промышленности.

В литературном обзоре проведен анализ условий совместного электроосаждения металлов на катоде, влияния состава электролита и условий электролиза на химический и фазовый состав покрытий, подробно рассмотрено влияние адсорбции органических соединений на процесс получения блестящих осадков. Показано, что существующие сульфатные электролиты для осаждения сплавов олово-индий работают при низких плотностях тока и позволяют получать только матовые покрытия. На основании литературных данных сделан вывод о необходимости разработки процесса электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-индий из электролитов с органическими добавками.

Во второй главе изложена методика эксперимента, дано подробное описание анализа состава покрытий и электролитов. Катодные поляризационные кривые снимали как на стационарном, так и на вращающемся дисковом электроде, в процессе электролиза измеряли дифференциальную емкость исследуемого электрода. Рассеивающую и выравнивающую способность электролитов оценивали по стандартным методикам. Приведены методики определения степени блеска, пористости, микротвердости, внутренних напряжений, возникающих в покрытиях, описаны методика коррозионных испытаний в камере влажности и солевого тумана, определения переходного электрического сопротивления и

паяемости покрытий. К сожалению, автор приводит данные о погрешности эксперимента только для поляризационных измерений.

В третьей главе А.А. Рыбиным приведен большой объем экспериментальных данных. Им исследовано влияние на процесс осаждения сплава олово-индий 17 добавок органических соединений различной природы. Установлено, что в сульфатном электролите, содержащем синтанол ДС-10 или препарат ОС-20 и формальдегид, блестящие осадки могут быть получены только в присутствии добавок органических веществ, потенциалы ионизации которых находятся в пределах 8,97-9,77 эВ, при перемешивании электролита. На основании проведенных экспериментов рекомендовано использовать в качестве блескообразующих добавок бутиндиол-1,4, кумарин, бутендиол-1,4. Исследовано влияние концентраций компонентов электролита на состав получаемых покрытий. Показано, что содержание индия в сплаве увеличивается с ростом концентрации сульфата индия в растворе и уменьшается с ростом плотности тока. Выход по току сплава уменьшается с ростом плотности тока с 98 до 28%, что обеспечивает рассеивающую способность электролитов по металлу до 40%.

Установлено, что оптимальная рабочая температура разработанных электролитов находится в интервале 18-25°C. Ее повышение до 30°C способствует повышению отражательной способности покрытий, увеличению содержания индия в сплаве и росту выхода по току на 3-4%, однако при этом ускоряется процесс окисления Sn(II) до Sn(IV) и его последующего гидролиза.

Результаты поляризационных измерений свидетельствуют о том, что добавление в сульфатный электролит синтанола ДС-10 или препарата ОС-20 приводит к значительному увеличению поляризации, тогда как введение формальдегида несколько снижает ее. Перемешивание электролита приводит к снижению катодной поляризации, что характерно для процессов, лимитирующихся стадией транспорта участников реакции. Результаты измерений дифференциальной емкости свидетельствуют о том, что предельный ток, наблюдающийся в электролитах с органическими добавками, связан с образованием на поверхности электрода адсорбционных слоев, обеспечивающих сглаживание микрорельефа и формирование блестящих покрытий.

Автором исследованы физико-механические и коррозионные свойства полученных покрытий. Установлено, что с увеличением плотности тока растут внутренние напряжения сжатия. Максимальная микротвердость осадков (250 МПа) наблюдается при содержании индия в сплаве 20%. Переходное сопротивление увеличивается при повышении содержания индия

в сплаве с 5 до 30% масс. и составляет 0,004-0,012 Ом. Покрытия, содержащие 10 и 45% индия, толщиной 6-24 мкм показали высокую коррозионную устойчивость в ходе испытаний в камере влажности и камере солевого тумана.

В конце главы автором даны технологические рекомендации по применению разработанных электролитов. Для практического использования рекомендованы две группы электролитов – с низким содержанием сульфата индия – для получения антифрикционных износостойких покрытий и с высоким – для нанесения на элементы интегральных схем. Для первой группы можно использовать оловянные аноды и корректировать состав электролита по индию, для второй нужны аноды из олова и индия с отдельным токоподводом. Для осаждения блестящих покрытий необходимо механическое перемешивание электролита. Автором разработан экспресс-метод определения содержания индия в сплаве, основанный на измерении электродных потенциалов в рабочем электролите.

Выводы полностью характеризуют работу. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Полнота публикаций. Автором опубликованы 17 научных работ, включая 5 статей в ведущих рецензируемых журналах и изданиях из списка и перечня ВАК, 1 патент РФ и тезисы докладов, которые в полной мере отражают содержание представленной диссертации. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях различного уровня.

В целом, следует отметить достаточно высокий уровень выполнения работы. Вместе с тем, по представленному материалу имеется ряд **замечаний**.

1. Из приведенной на с. 46 методики определения выравнивающей способности электролитов осталось неясно, каким образом формировался микропрофиль с длиной волны синусоиды 45 мкм.

2. Приведенная на с. 47 формула для расчета электрохимического эквивалента сплава отличается от уравнения 2.12 (с. 42).

3. Осталась неясной причина возникновения второй волны на поляризационных кривых (рис. 3.16, 3.18), появляющейся при перемешивании электролита.

4. На с. 108 автор пишет, что «микротвердость осадков сплава Sn-In увеличивается с ростом содержания индия в сплаве. Однако, судя по данным, приведенным в табл. 3.24, эта зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при содержании индия в покрытии 20% масс.

5. На с. 111 автор рекомендует применять электролиты с пониженным содержанием индия для получения антифрикционных и износостойких покрытий. При этом никаких результатов испытаний на трение и износ в работе не приведено.

6. На с. 113 приведено описание экспресс-метода определения содержания индия в покрытии, основанного на «измерении электродных потенциалов в исследуемом электролите». Осталось неясным, в каком из 6 предлагаемых для практического использования электролитов нужно проводить измерения и что автор понимает под «катодным потенциалом сплава». Это потенциал, измеренный при какой-то постоянной катодной плотности тока?

7. К сожалению, в работе отсутствуют сведения об апробации предложенных электролитов и режимов осаждения в условиях промышленного производства. Проведение производственных испытаний позволило бы значительно повысить практическую ценность полученных результатов.

Данные замечания носят частный характер и не снижают в целом высокую научную и практическую значимость полученных результатов.

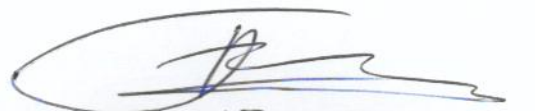
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Рыбина Андрея Александровича «Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов с органическими добавками», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии соответствует паспорту специальности 05.17.03 в пунктах: 1 – теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии; 3 – электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика.

Считаю, что диссертация Рыбина А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по своей тематике, актуальности избранной темы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверности и новизне, соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации (в редакции от 24 сентября 2013 года № 842).

Ее автор Рыбин Андрей Александрович заслуживает присуждения
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 –
технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент
заведующий кафедрой
«Технологии электрохимических
производств» Ивановского
государственного химико-
технологического университета,
д.т.н., профессор
153000, г. Иваново
Шереметевский пр., 7
Тел./факс: +74932327394
e-mail: balmasov@isuct.ru



15.09.2015

Балмасов Анатолий Викторович

Подпись д.т.н., профессора Балмасова Анатолия Викторовича заверяю.

Ученый секретарь Ивановского
государственного химико-
технологического университета
к.т.н., доцент



Гордина Наталья Евгеньевна