

## О Т З Ы В

официального оппонента Балмасова Анатолия Викторовича на диссертацию Скопинцева Владимира Дмитриевича «Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Автокаталитическое осаждение покрытий сплавом никель-фосфор (химическое никелирование) является одной из наиболее перспективных технологий поверхностной обработки материалов в различных отраслях промышленности. Эти технологии можно использовать как для нанесения равномерных по толщине покрытий с повышенной защитной способностью и износостойкостью на металлические изделия, так и для придания поверхностной электропроводности неметаллическим материалам. Однако распространение этой перспективной технологии сдерживается повышенными затратами химикатов и энергии на нанесение покрытий, которые определяются недостаточной стабильностью и ограниченным сроком службы используемых электролитов, а также необходимостью применения при обработке высоких температур. Поэтому задача разработки новых энерго- и ресурсосберегающих технологий автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор представляется весьма **актуальной**.

Современный уровень знаний в этой области гальванотехники, несмотря на усилия многочисленных исследователей, дает лишь фрагментарную картину и не позволяет теоретически обосновать меры, направленные на ресурсо- и энергосбережение. Решение поставленной задачи потребовало от диссертанта подробного изучения процессов, протекающих на покрываемой поверхности и в объеме раствора, физико-химического обоснования предлагаемых технических решений и обширных экспериментальных исследований, направленных на определение оптимальных составов растворов и условий осаждения, способных обеспечить высокопроизводительное осаждение покрытий высокого качества при длительном промышленном использовании. Экспериментальные данные получены с использованием современных методов изучения гетерогенных процессов, разнообразных аналитических методик, методов математического планирования эксперимента и статистической обработки полученных данных, что обеспечивает их **достоверность**. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации теоретически **обоснованы** в рамках современных воззрений на механизм автокаталитического процесса осаждения металлов. В основе предложенных технических решений лежат как полученные автором оригинальные данные, так и подробно и полно изложенные в литературном обзоре данные отечественных и зарубежных исследователей, что придает обзору литературы самостоятельную ценность.

Результатами выполненных диссертантом исследований, определяющими их **новизну**, являются:

1. Сформулирована концепция билигандного состава устойчивого раствора для высокопроизводительного автокаталитического процесса осаждения покрытий на основе сплава Ni-P за счёт образования прочных комплексных соединений,

обеспечивающих стабильность раствора, и отвечающих за повышение скорости осаждения менее прочных комплексных соединений, образующихся при подкислении раствора вблизи обрабатываемой поверхности вследствие протекания реакции окисления гипофосфита.

2. Для автокаталитического осаждения покрытий предложено вводить в состав раствора бифункциональную композицию ионов  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , которая затрудняет протекание побочной реакции восстановления никеля в объеме раствора и обеспечивает ускоряющее действие на осаждение покрытий, что также способствует ресурсо- и энергосбережению в процессе формирования покрытий.

3. На основе концепции билигандного раствора и бифункциональной композиции разработан глицинатно-малонатный раствор для автокаталитического формирования покрытий Ni-P, легированных медью, пригодный для длительного использования в широком интервале температур (50–95 °C), что обеспечивает снижение расхода химикатов и энергии на процесс осаждения покрытий и обезвреживание сточных вод.

4. Концепция билигандного раствора применена для разработки раствора, работоспособного при комнатной температуре, для металлизации высокоразвитых неметаллических поверхностей с целью придания им электропроводности и высокой эффективности экранирования электромагнитных излучений.

5. Показано существенное влияние увеличения плотности загрузки раствора с 1–2 дм<sup>2</sup>/л до 5–9 дм<sup>2</sup>/л на повышение производительности процесса и снижение удельных затрат химикатов и энергии, благодаря чему достигнута повышенная эффективность процесса автокаталитического осаждения по сравнению с гальваническим никелированием и известными технологиями нанесения покрытий сплавом Ni-P.

6. Предложена ускоренная методика сохранения оптимального состава раствора при его длительном использовании на основании одного контролируемого параметра (массы покрытия или концентрации ионов никеля в растворе), а также схема непрерывной корректировки и регенерации раствора для увеличения продолжительности его эксплуатации и снижения расхода химикатов на процесс автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P и обезвреживание сточных вод.

7. Установлено влияние природы, размера и концентрации дисперсных твердых частиц, вводимых в раствор для автокаталитического осаждения покрытий сплавом Ni-P, на функциональные характеристики покрытий и определены условия формирования композиционных покрытий с повышенной защитной способностью, микротвёрдостью и износостойкостью; впервые получены комбинированные покрытия послойным осаждением химического композиционного покрытия и легированного медью Ni-P покрытия с улучшенными функциональными свойствами, что обеспечивает продление срока службы изделий.

Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях и достаточно полно освещены в публикациях, в том числе в 12 статьях в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки для опубликования результатов диссертационных работ. Составы разработанных электролитов для автокаталитического осаждения высококачественных покрытий на основе сплава никель-фосфор защищены тремя патентами РФ.

**Научная значимость** полученных результатов заключается в физико-химическом обосновании компонентного состава раствора, позволяющем сочетать его стабильность с высокой скоростью процесса осаждения никель-фосфорного сплава, и условий осаждения, которые обеспечивают высокую производительность процесса при длительном использовании раствора со снижением затрат энергии и химикатов. Следует отметить обнаруженную диссертантом возможность значительного увеличения единовременной загрузки деталей в раствор для автокаталитического осаждения никель-фосфорных покрытий без ущерба для их качества, что позволяет повысить эффективность процесса по сравнению с существующими технологиями химического и гальванического никелирования, а также существенно улучшить защитную способность и износостойкость композиционных химических покрытий, полученных послойным осаждением покрытия никель-фосфор-оксид хрома и никель-фосфор-медь.

**Практическая значимость** результатов и рекомендаций, предложенных диссертантом, определяется разработкой новых энерго- и ресурсосберегающих технологий автокаталитического осаждения, предполагающих простые и эффективные методы сохранения первоначального состава раствора при длительном использовании. Диссертантом разработаны:

1. Высокопроизводительный процесс получения защитно-декоративных и износостойких покрытий сплавом Ni-P-Cu (до 2 мас.% Cu) с использованием стабильного раствора длительного действия;

2. Энергосберегающий процесс автокаталитического осаждения покрытия на основе сплава Ni-P из растворов, работающих при температуре 50–70 °С;

3. Энергосберегающий процесс металлизации неэлектропроводных материалов с развитой поверхностью с использованием растворов, работающих при комнатной температуре;

4. Процесс получения композиционных покрытий Ni-P-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенной защитной способностью и износостойкостью;

5. Процесс нанесения комбинированного покрытия послойным осаждением композиционного покрытия и покрытия Ni-P, легированного медью, с повышенной защитной способностью, твёрдостью и износостойкостью.

Кроме того, предложена ресурсосберегающая схема непрерывного корректирования и регенерации раствора автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P, опробованная на лабораторной установке и обеспечивающая существенное продление срока его использования и уменьшение объемов утилизируемых отработанных растворов.

Разработанные технологии могут быть применены в различных отраслях промышленности для нанесения защитно-упрочняющих покрытий на металлические поверхности сложной формы и придания поверхностной электропроводности сложнопрофилированным неметаллическим материалам. Полученные научные результаты могут быть использованы в курсе технологии электрохимических производств для студентов химических специальностей.

**Новизна, практическая значимость и реализация результатов работы** подтверждаются актами опытно-промышленных испытаний разработанных технологий на ОАО «РЭП Жаворонки» и ООО «Прима-Инженеринг», актами передачи технологической документации ООО ПК «НПП СЭМ.М» и ФГУП ЭМЗ

«Авангард», актом внедрения технологии в гальваническом цехе в/ч 71330-Я и 3 патентами Российской Федерации.

Диссертация Скопинцева Владимира Дмитриевича «Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор», соответствует паспорту научной специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии:

п. 1 - Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии.

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 коррозионностойких и защитных материалов.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В методической части работы указано, что скорость выделения водорода определяли по разности скоростей окисления гипофосфита и суммарной скорости восстановления всех компонентов покрытия (с. 123). Непонятно, почему не проводили прямые измерения объема выделившегося водорода?

2. Электрохимические исследования процессов, протекающих в присутствии гипофосфита на сплавах никель-фосфор и никель-фосфор-медь, проведены при комнатной температуре. Не очевидно, что эти данные можно использовать для трактовки высокотемпературных процессов автокаталитического осаждения.

3. Диссертант делает вывод о преимущественном влиянии дефектов структуры покрытий никель-фосфор-медь по сравнению с их составом на коррозионную стойкость покрытий, однако подробного исследования структуры покрытий не проведено, а данные о защитной способности покрытий основаны только на гравиметрических измерениях. При описании коррозионной устойчивости композиционных покрытий (с. 315) отмечается важная роль электрохимического поведения дисперсных частиц, однако их электрохимическое поведение никак не обсуждается.

4. В уравнении реакции восстановления гипофосфита до фосфора (с. 29) ошибка.

5. На с. 141 и 152 не указаны литературные источники, из которых взяты константы устойчивости комплексов никеля с гипофосфитом и малоновой кислотой. Кроме того, при расчете равновесных концентраций комплексных частиц никеля (с. 152) автор не учитывает возможность образования ионов  $[\text{NiMal}_2]^{2-}$ . Сумма мольных долей комплексных частиц никеля в последнем столбце табл. 3.5 (с. 153) больше 1.

6. В автореферате отсутствуют сведения об условиях, в которых проводились испытания микротвёрдости и износостойкости покрытий сплавами и химических композиционных покрытий.

7. В списке литературы присутствуют несколько источников без полного библиографического описания, под номерами 49 и 50 приведена одна и та же публикация.

8. Непонятно, зачем в приложениях пять раз приводить одни и те же данные, в частности, методики определения никеля и гипофосфита.

Указанные замечания не снижают достоверность полученных данных и обоснованность сделанных выводов и рекомендаций.

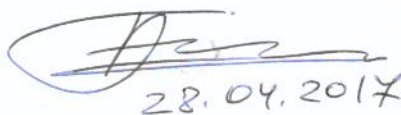
С учетом отмеченных актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Скопинцева В.Д. является законченным научным исследованием, в котором содержатся новые решения важной научно-технической задачи – разработки ресурсо- и энергосберегающих технологий автокаталитического осаждения многофункциональных покрытий на основе сплава никель-фосфор, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие различных отраслей промышленности.

Оппонируемая диссертационная работа отвечает критериям и требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) с учетом соответствия паспорту специальности, а ее автор Скопинцев Владимир Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Официальный оппонент -  
доктор технических наук (05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии), профессор Балмасов Анатолий Викторович

Место работы: профессор кафедры технологии электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Ивановский государственный химико-технологический университет. 153000, Центральный федеральный округ. Ивановская обл., г. Иваново, пр. Шереметевский, 7. телефон 84932327394, E-mail balmasov@isuct.ru

Профессор кафедры технологии электрохимических производств Ивановского государственного химико-технологического университета, д.т.н., профессор



28.04.2017

Анатолий Викторович Балмасов

Подпись А.В. Балмасова удостоверяю:

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



Хомякова Анна Александровна