

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **Кравченко Дмитрия Владимировича**

на тему:

«Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы

Актуальность темы диссертационной работы Кравченко Дмитрия Владимировича обусловлена значимыми функциональными свойствами кадмиевых покрытий и областью их применения. Кадмиевые покрытия широко применяются на предприятиях ОПК, в судостроении, авиастроении, главным образом, для защиты от коррозии ответственных узлов и деталей, эксплуатирующихся во влажном морском климате.

Нужно отметить, что составы электролитов для кадмирования, наиболее распространенные на производстве, либо сильнотоксичны (цианидные) и склонны к увеличению внутренних напряжений вследствие наводораживания стальных деталей, что особенно критично для высокопрочных сталей, либо малоэффективны (сернокислые) при необходимости нанесения равномерного по толщине кадмиевого покрытия на сложнопрофилированные детали без применения экранов и дополнительных анодов, особенно в условиях работы на высокопроизводительных автооператорных гальванических линиях.

В качестве базы для исследования и улучшения технологических характеристик, автором выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования. Сульфатно-аммонийные электролиты стандартного состава в соответствии с ГОСТ 9.305-84, имеющие высокие значения рассеивающей и кроющей способности, всё чаще применяются в гальванических цехах в качестве замены токсичных цианидных электролитов.

В настоящее время представляет практический интерес усовершенствование процесса кадмирования сложнопрофилированных деталей, изготовленных из углеродистых сталей средней прочности и высокопрочных сталей.

Поэтому диссертационную работу Кравченко Дмитрия Владимировича, посвященную разработке процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии предложенной композиции ПАВ, следует считать весьма **актуальной**.

Общая характеристика работы

По структуре диссертационная работа Кравченко Д.В. включает оглавление; введение, раскрывающее актуальность работы, цели и задачи исследования, научную новизну, практическую ценность и личный вклад соискателя; обзор научно-технической и патентной литературы; методики экспериментов; экспериментальную часть; заключение; список публикаций по теме работы; список литературных источников; приложения, включающие титульный лист технических условий на разработанную композицию ЦКН-04, титульный лист технологической рекомендации на процесс кадмирования деталей из сталей средней прочности, титульный лист типового технологического процесса и акт внедрения технологии на АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение», перечень предприятий на которых внедрён сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04С.

Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 28 рисунков. В работе использован 71 актуальный литературный источник.

Во введении автор ставит перед собой ряд важных задач, таких как:

- предложить новую композицию ПАВ для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования;

- определить влияние предложенной композиции ПАВ на электроосаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования;

- получить сведения о степени наводораживания образцов из сталей 65С2ВА и 30ХГСА при электроосаждении кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии предложенной композиции ПАВ;

- провести испытания сульфатно-аммонийного электролита кадмирования в присутствии предложенной композиции ПАВ в производственных условиях на автооператорной гальванической линии;

Анализ представленных в работе результатов позволяет сделать вывод о том, что все перечисленные задачи решены в полном объеме.

В литературном обзоре диссертации Кравченко Д.В. раскрыты свойства кадмиевых покрытий и область их применения; представлен обзор отечественных и зарубежных электролитов кадмирования, нашедших наибольшее распространение в промышленности, приведен обзор различных классов ПАВ, входящих в состав этих электролитов; показана целесообразность введения ПАВ в состав электролитов кадмирования с целью воздействия на катодную поляризацию; раскрыта актуальность проблемы водородного охрупчивания подложки во время электроосаждения кадмиевых покрытий, что может служить причиной снижения упругих характеристик и механической прочности покрываемых деталей, изготовленных из высокопрочных сталей и сталей средней прочности; приведены основные теоретические модели катодного восстановления ионов кадмия и особенности анодных процессов.

Важной частью работы Кравченко Д.В. являются методики экспериментов, приведенные в главе 2. В методической части автор показал высокий уровень постановки и техники выполнения экспериментальных исследований. Использование ряда классических химических и физико-химических методов исследования позволило диссертанту получить **достоверные** экспериментальные данные и сделать ряд важных научных и практических выводов.

Основной частью диссертационной работы Кравченко Д.В. является экспериментальная часть, изложенная в главе 3, в которой автор приводит подробное описание полученных им результатов и корректно их интерпретирует. Представленный материал отличается завершённой выполненных работ в части поставленных автором задач.

Выводы, приведенные в заключительной части работы (глава 4) отражают основные результаты исследований автора, они основаны на экспериментальных данных, фундаментальных теоретических положениях и не вызывают сомнений. **Обоснованность** выводов обеспечена использованием современных научных представлений в области рассматриваемой проблематики, а также согласованностью полученных результатов и теоретических положений.

Основные результаты диссертации изложены в 6 печатных работах опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК Минобразования РФ, и обсуждались на международной конференции.

Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Научная значимость и новизна, достоверность полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- получена и введена в состав сульфатно-аммонийного электролита добавка ЦКН-04,
- изучено влияние добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С на электроосаждение ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования,
- показано, что введение в исследуемый электролит добавок ЦКН приводит к ингибированию катодного процесса и смещению потенциала электрода в область более отрицательных значений,
- получены сведения об отсутствии наводораживания основы образцов из углеродистых сталей высокой (65С2ВА) и средней прочности (30ХГСА) при электроосаждении кадмия из разработанного электролита в широком диапазоне катодных плотностей тока.
- предложена новая универсальная методика количественного определения кроющей способности электролитов с использованием стандартной ячейки Хулла (Яу-270).

Полученные результаты основаны на многочисленных экспериментах, описаны с точки зрения современных представлений о механизме электроосаждения гальванических покрытий. Достоверность и новизна представленных материалов не вызывает сомнений, что обусловлено применением современных методик экспериментов и грамотной интерпретацией полученных результатов.

Практическая значимость диссертации, рекомендации по использованию и личный вклад автора

Практическая значимость диссертационной работы состоит в следующем:

- сульфатно-аммонийный электролит кадмирования в присутствии разработанной добавки ЦКН-04 не уступает цианидному по кроющей способности;
- промышленные испытания на автооператорной линии в гальваническом цехе показали актуальность и практическую значимость применения разработанного электролита для нанесения кадмиевого покрытия на детали сложной конфигурации без применения дополнительных приспособлений;
- разработанный электролит кадмирования, способен сохранять свои

технологические свойства в течение длительного времени – более 500 А·ч/л (при проведении корректировки по химическому составу электролита и поддержании технологических условий).

Особенно стоит отметить личный вклад автора, который состоит в следующем:

– совместно с фирмой «НПП «СЭМ.М» разработаны технические условия на сульфатно-аммонийный электролит кадмирования в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С ТУ 2499-010-18261586-15;

– совместно с ФГУП ВИАМ проведена работа по включению сульфатно-аммонийного электролита в присутствии добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С в состав нормативных отраслевых справочников. Разработана технологическая инструкция ТР 1.2.2504-2015 «Процесс кадмирования деталей из углеродистой стали средней прочности»;

– на основании технологической инструкции ТР 1.2.2504-2015 на АО «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение» разработан и внедрён в производство типовой технологический процесс «Кадмирование сульфатно-аммонийное» (акт внедрения типового техпроцесса ТТП № 59-I-V от 25.10.2016).

Таким образом, полученные результаты имеют существенное научное и практическое значение и рекомендуются для внедрения на предприятиях, имеющих гальванические производства.

Общие замечания:

В ходе рассмотрения диссертационной работы и автореферата Кравченко Д.В. выявлены следующие замечания и вопросы:

– В таблице выбора толщины кадмиевого покрытия для деталей, изготовленных из углеродистой стали в зависимости от условий эксплуатации (табл. 1.1), ошибочно указан ГОСТ 15106-69, вместо ГОСТ 15150-69.

– В методике по приготовлению разработанного электролита (п. 2.3), не указано, требуется ли предварительная проработка электролита под током перед началом его использования в условиях производства?

– При определении катодного выхода по току (п. 2.5) использовались медные образцы, несмотря на использование в дальнейших исследованиях стальных образцов. Имеет ли существенное влияние материал подложки на ВТ?

– В п. 3.6.1 приведены данные исследования механических свойств. При этом полностью отсутствует методика определения механических свойств в главе 2.

– Из рис. 3.9 - 3.12 (п. 3.6.2) не ясно, почему степень наводораживания резко снижается после удаления кадмиевого покрытия?

– В п. 3.6.2 (с. 83) делается вывод о том, что кадмиевые покрытия «...остаются пластичными при толщинах более 24 мкм, что свидетельствует об отсутствии внутренних напряжений, обусловленных включением поверхностно-активных добавок...». При этом данных, из которых сделан этот вывод, не приведено.

– Производилась ли оценка влияния примесей ионов тяжелых металлов, попадающих в электролит в условиях производства на качество получаемого кадмиевого покрытия, каковы их максимально допустимые концентрации?

– Представленная схема обезвреживания сточных вод (п. 3.9) носит рекомендательный характер? Чем определен именно такой набор оборудования?

Замечания к оформлению:

– Список публикаций по теме работы на с. 104 оформлен с отступлением от требований ГОСТ.

Сделанные замечания и вопросы не уменьшают ценность рецензируемой работы и не затрагивают основные результаты, полученные автором.

Заключение

С учётом отмеченной актуальности, научной новизны и практической значимости, диссертация Кравченко Дмитрия Владимировича является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно, на высоком научном уровне, в которой содержится новое решение важной научно-технической задачи – разработки процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из бесцианистого электролита не склонного к наводораживанию кадмируемых стальных изделий, вместе с тем, по кроющей способности, не уступающего цианидному электролиту кадмирования, что имеет значение для развития гальванотехники и машиностроения.

Оппонируемая диссертационная работа Кравченко Дмитрия Владимировича по актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их

достоверности и обоснованности выводов соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), и паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, в том числе п. 3 – электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий, гальванопластика и п. 6 – структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов.

Считаю, что Кравченко Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Начальник научно-исследовательской
лаборатории в составе научно-
исследовательского отдела
Федерального государственного
унитарного предприятия
«Всероссийский научно-
исследовательский институт
автоматики им. Н.Л. Духова»,
кандидат технических наук

Демаков Александр Геннадьевич

06.09.2018

Подпись к.т.н. Демакова А.Г. заверяю:

Учёный секретарь
Федерального государственного
унитарного предприятия
«Всероссийский научно-
исследовательский институт
автоматики им. Н.Л. Духова»,
кандидат технических наук



Сергей Иванович Дубовик

Почтовый адрес: 127055, Москва, Сушеvская ул., д.22,
E-mail: ad83puc@gmail.com, 8-977-801-60-39