

## ОТЗЫВ

**официального оппонента д.т.н. профессора Перелыгина Юрия Петровича на диссертационную работу Махиной Веры Сергеевны «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии**

### **Актуальность работы**

Нанесение гальванических покрытий сплавами представляет интерес во многих отраслях промышленности за счет того, что сплавы обладают рядом положительных свойств каждого из компонентов.

Процесс нанесения желтых бронзовых покрытий с содержанием 8-14% олова востребован на многих предприятиях как в декоративных целях, так и в функциональных. Несмотря на большое число работ, посвященных вопросу разработки бесцианидных электролитов бронзирования, в настоящее время в промышленности осаждение сплава медь-олово по-прежнему осуществляется из токсичных цианидных электролитов. Это связано с тем, что практически у всех бесцианидных электролитов имеются недостатки, препятствующие их применению в промышленных масштабах, среди которых невысокая стабильность растворов при эксплуатации и узкий диапазон плотности тока, обеспечивающий необходимый состав сплава.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 163 страницы, включая 69 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 101 наименования и приложения.

### **Анализ работы по главам**

*Во введении* обоснована релевантность и перспективность направления работы.

*В первой главе* представлено современное состояние теории электроосаждения сплавов, рассмотрены свойства и применения бронзовых покрытий и существующие электролиты бронзирования. Отдельный раздел посвящен комплексобразующим свойствам фосфоновых кислот и их применению в электролитах в качестве лигандов. Проанализированы литературные данные о возможности формирования адсорбционных пленок на поверхности металлов в растворах фосфоновых кислот и известные механизмы, описывающие данный процесс. Описаны методы исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз

при электроосаждении сплава. На основании анализа научно-технической литературы были определены основные цели и задачи исследования.

*Во второй главе* описан способ приготовления электролитов бронзирования, методики проведения исследований и приборы, с помощью которых они были проведены. Для комплексов, формирующихся в растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди и олова была проведена оценка условных констант устойчивости методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, СФ-104). Состав осажденных бронзовых покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр EDX-7000). Формирование пленки на поверхности стали было установлено с помощью метода импедансной спектроскопии и поляризационных исследований (потенциостат IPC-ProMF, анализатор частотного отклика FRA-2). Методом эллипсометрии было подтверждено формирование пленки в растворах на основе НТФ и определена ее толщина. Состав формирующейся пленки определили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ESCA+). Фазовый состав бронзовых покрытий был определен методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL EQUINOX 100). Морфология и шероховатость поверхности покрытий исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа ICX41M и оптического 3D-профилометра Superview. Твердость бронзовых покрытий определяли на микротвердомере DuraScan70. Прочность сцепления осаждающихся бронзовых покрытий со стальной основой оценивали методом рисок (ГОСТ 9.302).

*В третьей главе* приведены результаты, подтверждающие возможность соосаждения меди и олова из электролитов на основе фосфоновых кислот, исследовано влияние рН электролита и концентраций лиганда и металлов. Приведены результаты по оценке условных констант устойчивости комплексов, формируемых в растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди и олова в щелочной среде. В результате исследований сорбционных процессов, протекающих на поверхности электрода в изучаемых растворах на основе НТФ в отсутствие внешней поляризации и в условиях малых поляризаций, было установлено формирование пленки. Наличие пленки, формирующейся в растворах НТФ на поверхности стали, подтверждено методом эллипсометрии и определена ее толщина. Исследовано влияние ионов меди и олова в растворе на основе НТФ на толщину формирующейся наноразмерной пленки. Методом РФЭС было установлено, что пленка содержит ионы одновалентной меди, а также такие элементы как азот, фосфор, углерод и кислород, что указывает на участие нитрилотриметилфосфоновой кислоты в формировании пленки. На основании исследова-

дований кинетики раздельного и совместного разряда меди и олова из разработанного электролита на основе НТФ выдвинуто предположение о влиянии нанопленки на соосаждение металлов. Результаты исследований с ВДЭ указывают на наличие диффузионных ограничений. Показана необходимость перемешивания электролита и поддержания температуры не ниже 55°C для получения качественных бронзовых покрытий в наиболее широком диапазоне плотностей тока. Установлена возможность длительной эксплуатации электролита и его корректировки как с нерастворимыми анодами, так и с комбинированными. Определен фазовый состав бронзовых покрытий, осаждающихся из разработанного электролита. Изучены некоторые физико-механические свойства бронзовых покрытий.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что при электроосаждении бронзы из нитрилотриметилфосфонового (НТФ) электролита на поверхности стали и осаждаемого сплава образуется наноразмерная пленка, которая препятствует контактному выделению меди на углеродистой стали.

2. Показано, что формирующаяся пленка изменяет кинетику разряда ионов меди и олова таким образом, что процесс включения меди в сплав деполяризуется в значительно меньшей степени, чем процесс включения олова.

3. Выявлено, что образующаяся наноразмерная пленка включает в себя соединения одновалентной меди.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Установлено, что образующаяся наноразмерная пленка оказывает положительное действие на соосаждение меди и олова из щелочного электролита на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты.

Разработан стабильный щелочной бесцианидный электролит, позволяющий осаждать бронзовые покрытия равномерного состава с содержанием олова 8...14% в диапазоне плотностей тока 1...5 А/дм<sup>2</sup>. Осаждение бронзовых покрытий из разработанного электролита можно проводить непосредственно на углеродистую сталь.

### **Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается подробным изложением материала, согласованностью выводов, полученных в ходе теоретических исследований с соответствующими результатами, которые были получены в ходе экспериментальных исследований. Основные результаты работы не противоречат данным научной литературы. Работа прошла

апробацию на международных и отечественных конференциях. По основным результатам работы опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи, из них 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и 2 статьи в издании, индексируемом в РИНЦ и входящем в перечень ВАК. На полученный результат работы было получено 2 патента на изобретение.

### **Выводы и рекомендации**

В работе даны рекомендации для практического использования разработанного электролита в промышленности. Однако их следовало бы подтвердить более длительным испытанием как с точки зрения корректировки электролита, так и стабильности свойств покрытий.

### **Вопросы и замечания по работе**

1. Автор не исследовал влияние состава электролита и режима электролиза на катодный выход по току сплава;
2. Некоторые зависимости (например, рис. 20, 21, 64 и другие) можно было обработать с получением уравнения исследованной зависимости;
3. Поскольку в растворе одновременно присутствуют ионы меди и олова (IV), можно предположить, что возможно образование двухъядерного комплекса, который окажет влияние на сближение потенциалов осаждаемых металлов;
4. В рис. 29 имеется опечатка, а на рис. 28 отсутствует нумерация кривых.

### **Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы**

Анализ диссертации и автореферата автора позволяет сделать вывод, что работа Махиной Веры Сергеевны «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования» является законченным научным исследованием, соответствующим по своему научному уровню кандидатской диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости работа **соответствует** требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», учрежденным приказом ректора №1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Считаю, что Махина Вера Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент

Перелыгин Юрий Петрович,

доктор технических наук (05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»), профессор, заведующий кафедрой химии Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет»

\_\_\_\_\_ / Перелыгин Ю.П.

440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Тел.: 89053665336

e-mail: pyp@pnzgu.ru

Подпись д.т.н., профессора, заведующего кафедрой химии ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет» Перелыгина Ю.П. заверяю

Ученый секретарь ПГУ

«11» 09 2023 г.



\_\_\_\_\_ / Дорощева О.С.