

ОТЗЫВ

**официального оппонента д.х.н. Гамбурга Юлия Давидовича
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 распространено в различных отраслях промышленности, особенно в приборостроении и машиностроении. Такие покрытия формируются за счет совместного осаждения нескольких металлов, благодаря чему они сочетают ряд положительных свойств.

Гальванические бронзовые покрытия обладают рядом положительных качеств, характерных для литейных оловянных бронз – пластичностью, износостойкостью, хорошей паяемостью, а также декоративным внешним видом, причем наиболее востребованными для практического применения являются бронзовые покрытия с содержанием олова от 6 до 14%. Электрохимически осаждённые бронзы применяются в качестве как декоративных, так и функциональных покрытий, например, в электронике и при изготовлении подшипников.

На сегодняшний день в промышленности для получения электролитических бронзовых покрытий преимущественно применяют цианидные электролиты, которые имеют хорошие технологические характеристики, но содержат сильнодействующие ядовитые вещества. Для замены токсичных цианидных растворов разработано большое количество бесцианидных электролитов. Однако существует ряд причин, препятствующих их широкому промышленному применению, среди которых невысокая стабильность растворов при эксплуатации и узкий диапазон плотности тока, обеспечивающий необходимый состав сплава.

Актуальность работы В. С. Махиной заключается в разработке нового бесцианидного электролита с использованием фосфорорганического лиганда, который может быть эффективной заменой токсичных цианидных соединений.

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 актуальность темы диссертационной работы.

В первой главе приведены данные по теории электроосаждения сплавов, рассмотрены свойства и применения бронзовых покрытий. Представлен обзор существующих электролитов бронзирования, их составы, технологические параметры, достоинства и недостатки. Рассмотрены свойства фосфоновых кислот и их способность к формированию прочных комплексных соединений со многими металлами, а также возможность применения данных кислот в электролитах в качестве лигандов. Проанализирована возможность формирования адсорбционных пленок на поверхности металлов в растворах фосфоновых кислот и механизмы, описывающие данный процесс. Рассмотрен метод исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз. На основании анализа научно-технической литературы были определены основные цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны методики научных исследований с использованием современных методов и приборов.

Указан способ приготовления электролитов бронирования на основе НТФ, являющихся основным объектом исследования, и условия осаждения покрытий из данных электролитов.

Работа отличается методическим разнообразием. Для определения химического состава осажденных бронзовых покрытий использовали метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-7000 (Shimadzu). Определение прочности комплексов НТФ, формирующихся с ионами меди и олова в щелочной среде, проводили методом оптической спектроскопии на спектрофотометрах СФ-2000 и СФ-104.

Для поляризационных исследований использовали потенциостат IPC-Pro-MF. Для импедансометрических исследований дополнительно использовали блок FRA-2, обработку полученных результатов и моделирование эквивалентных схем выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC. Измерения осуществляли в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке.

Толщину формирующихся пленок определяли эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра SENreasech 4.0 (SENTECH), а их состав исследовали с помощью спектрометра ESCA+ (Scienta OMICRON).

Для осажденных бронзовых покрытий было проведено определение фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX 100 (Termo Scientific). С помощью инвертированного металлографического микроскопа ICX41M (SIAMS) и оптического 3D-профилометра Superview W1 исследована морфология и шероховатость поверхности покрытий. Определена твердость

покрытий на микротвердомере DuraScan 70. Оценку прочности сцепления бронзовых покрытий со стальной подложкой проводили методом рисок в соответствии с ГОСТ 9.302.

В третьей главе приведены результаты исследований по осаждению бронзовых покрытий из электролитов на основе НТФ или ОЭДФ. Рассматривалось влияние на качество и состав осаждающихся покрытий таких параметров как рН электролита, концентрация лиганда и соотношения концентраций металлов. Представлены данные исследований по оценке условных констант устойчивости комплексов, формируемых в растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди и олова в щелочной среде.

Приведены результаты потенциометрических и импедансометрических исследований, указывающие на наличие тончайшей пленки на поверхности электрода, формирующейся в растворах на основе НТФ. Данные измерений импеданса занимают достаточно большое место в тексте работы. Показано влияние соотношения концентраций металлов на формирование пленки. Определен вероятный состав данной пленки, а также показано, что как в отсутствие, так и при наложении внешней поляризации пленка включает одновалентную медь и элементы, указывающие на участие НТФ в формировании пленки. Представлены данные, показывающие влияние состава раствора на основе НТФ на толщину пленки. Также отмечается изменение толщины пленки в зависимости от металла подложки.

Далее, исследована кинетика разряда меди и олова из электролитов на основе НТФ при разных концентрациях лиганда и соотношениях концентраций ионов меди и олова. Приведены результаты экспериментальных исследований по электроосаждению бронзовых покрытий с содержанием олова 8-14% в различных условиях. Показана необходимость интенсивного перемешивания электролита и поддержания температуры раствора не ниже 55°C. Установлена возможность длительной эксплуатации электролита и его корректировки как с нерастворимыми анодами, так и с комбинированными. Приведены данные о влиянии плотности тока на морфологию и шероховатость поверхности покрытия.

Определен фазовый состав бронзовых покрытий, осаждающихся из разработанного электролита на основе НТФ и определены (измерены) их различные физико-механические свойства.

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. Это особенно важно с точки зрения адгезии покрытия.

2. Высказано предположение, 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. Установлено, что образующаяся наноразмерная пленка включает в себя соединения одновалентной меди.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработан стабильный щелочной бесцианидный электролит, позволяющий осаждать бронзовые покрытия равномерного состава с содержанием олова 8...14% в диапазоне плотностей тока 1...5 А/дм². Показано, что осаждение бронзовых покрытий из разработанного электролита можно проводить непосредственно на углеродистую сталь. Разработаны условия корректировки электролита.

Показана важная роль наноразмерной пленки на покрываемой поверхности в процессах формирования покрытия.

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 базы 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 по работе

В работе достаточно емко сформулированы основные результаты исследований. Даны рекомендации по использованию практических результатов в промышленности.

Вопросы и замечания по работе

1. К сожалению, на представленных диаграммах Найквиста не показаны конкретные частоты, соответствующие разным точкам диаграмм. Это затрудняет обсуждение результатов измерений импеданса.
2. По нашему мнению, разряд комплексов двухзарядной меди может происходить непосредственно, с высвобождением однозарядной меди на первой стадии процесса (то есть перенос первого электрона происходит к комплексному иону, а не к иону Cu^{2+}).
3. Не установлено, как соответствуют скорости вращения дискового электрода скоростям перемешивания магнитной мешалкой (это было бы важно для сопоставления данных, полученных методом ВДЭ, с практическими результатами). Не указано, как вычислены величины критерия Рейнольдса.
4. Данные рентгеновского анализа показывают, что покрытия представляют собой твердый раствор олова в меди (альфа-фаза), как правильно указано в диссертации. О концентрации этого раствора можно судить по величине некоторого увеличения периода решетки, но, к сожалению, в работе такого расчета нет.
5. Сильная деполяризация выделения олова при образовании сплава связана не только с ролью пленки, но и с образованием твердого раствора (энтальпия и энтропия смешения), как справедливо пишет автор; меньшая деполяризация по меди, согласно теории, обусловлена ее высокой концентрацией в сплаве: сильнее всегда деполяризуется процесс выделения компонента с низкой концентрацией.
6. Имеется незначительное количество опечаток, несогласований падежей, неточностей пунктуации и т. д. (например, с. 14 строка 7 сл., с. 27 7 сл., с. 114 1 сл., 125 1 сл.).

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 соответствует содержанию диссертации, материалы неоднократно доложены на конференциях и опубликованы.

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

Гамбург Юлий Давидович,

доктор химических наук (02.00.05 – «Электрохимия»), профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина» Российской академии наук.

Гамбург Ю.Д.

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина» Российской академии наук.

тел.: 89162667026

e-mail: gamb@list.ru

Подпись д.х.н., профессора Гамбурга Ю.Д. заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина

«20» 09 2023 г.



Варшавская И.Г.