

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента,**

**д.х.н. Гамбурга Юлия Давидовича**

**на диссертационную работу Жирухина Дениса Александровича**

**«Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение, 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

### **Актуальность работы**

Титан и его сплавы обладают многими технически полезными свойствами, в связи с чем широко применяются в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности.

В частности, титан обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на его поверхности плотной пленки оксидов. Однако высокое удельное электросопротивление титана ( $\rho = 0,58 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ ) в ряде случаев приводит к необходимости гальванического или химического нанесения металлических покрытий с более высокой электропроводностью (медь, серебро). Это позволяет значительно расширить сферу использования изделий из титана. Поскольку титан и его сплавы склонны к пассивации, это осложняет процесс предварительной подготовки его поверхности к нанесению покрытий и приводит к необходимости применения большого количества промежуточных операций для обеспечения надежного сцепления покрытия с основой. Обычно подготовка титана и его сплавов перед нанесением покрытий заключается в травлении концентрированными растворами кислот, что способствует модификации оксидных пленок в нужном направлении.

Чаще всего используются смеси азотной, соляной, плавиковой и серной кислот, что приводит к растравлению поверхности и образованию шлама, а накопление водорода в кристаллической структуре титана - к существенному ухудшению его механических свойств. Другим способом подготовки поверхности является цементация поверхностного слоя титана путем контактного осаждения цинка и никеля, но этот метод значительно менее удобен в технологическом отношении.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 116 страницах, содержит 32 рисунка, 24 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 159 наименований и 3-х приложений.

### **Анализ диссертации по главам**

В вводной части диссертант обосновывает актуальность темы, задает цель работы и определяет направление исследований.

Первая глава представляет собой обзор современного состояния проблемы нанесения покрытий на титан методом электрокаталитического (бестокового) осаждения, а также ряд вопросов, относящихся к химическому поведению титана в кислых растворах, включая его структуру, морфологию поверхности и коррозионное поведение. Обзор достаточно подробен и содержит много полезной информации.

Во второй главе диссертант излагает методы своих исследований. Необходимо отметить методическое богатство работы. Автор использовал большой массив современных методов изучения состава поверхности, ее морфологии, механической прочности и толщины поверхностных слоев, отражательную способность, а также электрохимические характеристики (хронопотенциометрия и спектроскопия электродного импеданса). Наконец, выполнены совершенно необходимые измерения адгезии покрытий к поверхности. Методическую часть работы следует оценить очень высоко.

Третья глава диссертации посвящена изложению полученных результатов. Среди них в первую очередь назовем установление зависимости адгезии покрытия из никель – фосфорного сплава к титановой основе от состава поверхностного слоя, который формируется в присутствии молочной кислоты. При этом доказано, что основную роль в этом играют нестехиометрические оксиды титана, образуемые в этих условиях, а также внедрение фторида в поверхностный слой (как установлено в диссертации, на глубину около 3 нм). Вообще, применение органической кислоты в составе активирующего раствора в данном случае следует признать перспективным путем модификации поверхности обрабатываемого материала.

Вторым важным результатом является установление возможности снижения рабочей температуры процессов, притом и процесса активации (при значительном уменьшении ее длительности), и процесса собственно нанесения покрытия. Это является предметом полученного авторами патента.



Интересным результатом является установление состава осаждаемого сплава, который содержит в зависимости от условий получения от 7 до 12% фосфора. Литературные данные показывают, что такие сплавы немагнитны и после термообработки обладают высокими прочностными характеристиками. Особенно существенно установление высокой адгезии покрытий. Проблема адгезии является одной из наиболее сложных при нанесении никель-фосфорных покрытий, особенно на титановые сплавы.

В целом изложение результатов экспериментов является высоко информативным и сопровождается большим количеством рисунков и таблиц, что способствует пониманию представленных данных.

### **Научная новизна**

Указанные выше результаты обладают необходимыми признаками научной новизны. Так, впервые установлена связь между величиной адгезии никель-фосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностной пленки оксида титана. При этом обнаружено, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана ( $TiO_x$ ,  $x < 2$ ) способствует наилучшему сцеплению осаждаемого никелевого покрытия с титановой основой.

Кроме того, впервые показано, что предложенный способ модификации поверхностной пленки на титане способствует увеличению скорости процесса химического осаждения никель-фосфорного сплава, то есть дает возможность осаждения при более низких температурах.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость работы заключается в том, что предложен новый состав раствора, позволяющий проводить процесс активации поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 для нанесения гальванических или химических покрытий с высокой адгезией. Разработан раствор для химического никелирования титана, обеспечивающий высокую адгезию (патент № RU 2762733 С1). Данные процессы внедрены на ООО ПК «НПП СЭМ.М», г. Москва; ООО «Специальные покрытия», г. Королев.

### **Вопросы и замечания по работе**

Не имея существенных замечаний по основному тексту диссертации, которая вообще отличается исключительно деловым стилем изложения и практически не содержит сколько-нибудь сомнительных моментов, необходимо отметить недостатки, которые являются другой стороной достоинств.

1. Прежде всего, это излишняя лаконичность изложения. Например, довольно важные результаты исследований паяемости покрытий изложены всего в нескольких строчках.
2. Более подробно даны результаты измерений адгезии; в этой части не вполне ясно, почему увеличение адгезии может быть связано с формированием эластичной пленки (с. 86).
3. Наводороживание исследовано только косвенным методом (по испытаниям на разрыв).
4. В тексте имеются неточные термины и выражения; так, оксиды названы окислами (с. 9), не отмечено, что реакция (9) выделения элементарного фосфора, взятая из литературы, может иметь место только в щелочных растворах, а в кислых скорее идет реакция (13). Метанол назван метиловым спиртом (с. 21), сказано, что потенциал со временем увеличивается (с. 13), вместо того, чтобы указать, что он смещается в положительном направлении (увеличение может быть и по абсолютной величине).

Разумеется, эти замечания не снижают положительной оценки всей диссертации в целом.

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

Представленная диссертация представляет собой законченное научное исследование, по своему научному уровню соответствующее кандидатской 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”,

утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Жирухин Денис Александрович **заслуживает** присуждения ученой



степени кандидата технических наук, по специальностям 2.6.17 Материаловедение, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

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

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

 / Гамбург Ю.Д.

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.  
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина» Российской академии наук.  
тел.: 89162667026  
e-mail: gamb@list.ru

Подпись проф. Гамбурга Ю. Д. заверяю.

Ученый секретарь ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина

«12» ноября 2022 г.

  Шапагина Н. А.