

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Жирухина Дениса Александровича
«Разработка процессов активации поверхности титана и химического
нанесения никеля», представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальностям 2.6.17 – Материаловедение,
2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Представленная диссертационная работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Актуальность работы

Титан и его сплавы применяются в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности, что обусловлено совокупностью его механических и физико-химических свойств.

По сравнению со сталью, алюминием, медью и их сплавами, титан обладает большей коррозионной устойчивостью за счет образования на поверхности плотной пленки оксидов. Титан обладает высоким удельным электрическим сопротивлением ($\rho = 0,58 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$), что в ряде случаев приводит к необходимости гальванического или химического нанесения металлических покрытий с более высокой электропроводностью (медь, серебро). Нанесение гальванических покрытий позволяет значительно расширить сферу использования изделий из титана. Высокая склонность титана к пассивации 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.

Из технической литературы известно, что обычно подготовка титана и его сплавов перед нанесением покрытий заключается в активации (травлении) концентрированными растворами кислот, способствующей модификации оксидных пленок на поверхности титана.

В зависимости от типа сплава титана подбирается соответствующий вариант подготовки поверхности. Как правило, используются смеси азотной, соляной, плавиковой и серной кислот. Применение кислотных растворов 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 (контактное осаждение цинка и никеля) на предварительно обработанном титане, но из-за сложности используемых составов такой вид подготовки применяют значительно реже.

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 работы по главам

В первой главе проведен обзор литературных источников, посвященных вопросам коррозионного поведения титана в растворах различных кислот, в том числе влиянию природы компонентов раствора на коррозионную стойкость, морфологию, структуру и свойства поверхности титана. Проанализированы составы растворов химического никелирования, их достоинства и недостатки.

Вторая глава посвящена рассмотрению методик экспериментальных исследований. Подробно рассмотрены вопросы приготовления и корректировки электролитов, методики формирования покрытий и исследования их свойств. Исследования выполнялись с использованием современного аналитического оборудования кафедры ИМиЗК РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ. Результатом проведенной работы является разработка технологии подготовки поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 к гальванохимической обработке, а также технологии низкотемпературного химического никелирования указанных поверхностей, отличающиеся улучшенными технологическими характеристиками процесса и формируемых покрытий.

Научная новизна

Представленный в диссертационной работе Д.А. Жирухина комплекс исследований и фактический материал по разработке технологии процессов активации поверхности титана и химического осаждения покрытий никелем является новым как в области технологии электрохимических процессов, так и области материаловедения.

1. Впервые установлена связь между величиной адгезии никель-фосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностной пленки оксида титана. Показано, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана (TiO_x , $x < 2$) способствует наилучшему сцеплению осаждаемого никелевого покрытия с титановой основой.

2. Впервые показано, что предложенный способ модификации поверхностной пленки на титане способствует химическому осаждению никеля при более низких температурах.

Практическая значимость

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. Королёв.

Степень обоснованности и достоверности выводов, теоретических положений и научно – технических решений

Представленные в диссертационной работе Д.А. Жирухина научные выводы, теоретические положения и технологические решения не противоречат законам электрохимии, материаловедения, физической и аналитической химии. Изучение объектов исследования произведено с использованием современных химических, физико-химических и физико-механических методов с применением поверенного оборудования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Достоверность результатов при выполнении экспериментов подтверждается квалифицированным применением различных современных методов исследований. Основные результаты диссертации достаточно полно опубликованы в научных статьях и представлены на конференциях разного уровня. Отсутствие критических замечаний по публикациям позволяет считать результаты разработок Д.А. Жирухина достоверными.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям

Диссертационная работа Д.А. Жирухина, представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.17. Материаловедение и 2.6.9.

Технология электрохимических процессов и защита от коррозии является законченным научно-исследовательским трудом с четким определением проблемы, ясной постановкой задач исследования, научно-обоснованными новыми результатами экспериментальных и теоретических исследований, практически реализованными способами, технологиями и рекомендациями, является решением конкретной технологической проблемы.

Диссертационная работа выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне. Полученные Д.А. Жирухиным результаты, выводы, рекомендации и заключения в полной мере обоснованы.

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 10 печатных работах: опубликованных в рецензируемых научных журналах (из перечней Минобрнауки России) – 2; 1 – опубликована в научном журнале, индексируемом в международной базе Scopus и WoS; патентов РФ – 1. Результаты работы неоднократно обсуждались на Международных и Всероссийских научно-технических и научно-практических конференциях и получили одобрение ведущих специалистов.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Д.А. Жирухина полностью соответствует требованиям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней к кандидатским диссертациям, в том числе пп. 9, 10, 13, 14 и научным специальностям 2.6.17. Материаловедение и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Вопросы и замечания по работе

Квалификационная работа, выполненная Д.А. Жирухиным, производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже моментов и вопросов:

1. Названия органических кислот необходимо приводить по международной номенклатуре ИЮПАК.
2. Не на всех экспериментальных графиках имеются доверительные интервалы (рис. 8, 10 диссертации и др.). Таким образом, не ясна точность приводимых данных и их воспроизводимость.
3. Снижение скорости растворения титана (стр. 56 диссертации) при увеличении концентрации молочной (2-гидроксипропановой) кислоты автор объясняет полимеризацией кислоты. Считаю, на основании результатов собственных исследований, что основной причиной этого является уменьшение степени диссоциации кислоты как слабого электролита при повышении концентрации.
4. В работе не приведен конкретный метод определения паяемости. В ГОСТ 28211-89 предлагается несколько методик. Нет количественных значений паяемости, что было бы особенно интересно при сравнении образцов после определенного срока хранения.
5. На стр. 47 диссертации (п 2.6.1) указано, что в качестве вспомогательного электрода применяли хлоридсеребряный электрод, который является электродом сравнения. В методике не указана какая ячейка применялась, каково было расположение электродов, с какой точностью задавалась и поддерживалась температура эксперимента?
6. На рис. 8 диссертации K_m – удельное количество растворенного титана ($г/м^2$), а далее в таблице 9 и на рисунках 9 и 10 K_m – это скорость растворения ($г/(м^2*ч)$). Общепринято,

что K_m^- и K_m^+ - это массовый показатель коррозии металла, определенный по убыли или увеличению массы образцов во время проведения эксперимента. Думаю, что следовало бы использовать иные обозначения для рассматриваемых величин.

7. Некорректно название раздела 3.2. («Сканирующая электронная микроскопия»). Наиболее правильно «Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии».

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

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.

Официальный оппонент Киреев Сергей Юрьевич, доктор технических наук (02.00.05 – «Электрохимия»), профессор, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, главный научный сотрудник лаборатории «Технологии, материалы, процессы и оборудование машиностроения» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет».

440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»
тел.: +7(905) 367-43-80
e-mail: Sergey58_79@mail.ru

_____/ Киреев С.Ю.

«19» ноября 2021



Подпись Киреева С.Ю. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета ПГУ
_____/ Дорофеева О.С.