

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Шелухина Михаила Александровича** на тему «Разработка технологического процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация Шелухина Михаила Александровича посвящена разработке импортозамещающей технологии электроосаждения из щелочного электролита защитно-декоративных покрытий цинк-никель, содержащих 12-14 % никеля, не уступающих зарубежным аналогам по своим функциональным характеристикам.

Актуальность исследования

Цинковые покрытия широко применяются в различных отраслях промышленности для обеспечения противокоррозионной защиты стальных изделий и конструкций. Известно, что легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа, в частности никелем, кобальтом или железом, способствует существенному повышению их коррозионной стойкости за счёт смещения электродного потенциала покрытия в положительную область.

По сравнению с традиционными цинковыми покрытиями, сплав Zn–Ni с оптимальным содержанием никеля 12-14%. характеризуется устойчивостью к термическим воздействиям и сохраняет защитные свойства при длительной эксплуатации при температурах выше 90 °С. Кроме того, сплав отличается повышенной твёрдостью и термостойкостью, однако проявляет меньшую пластичность и хуже переносит механическую обработку (деформирование, штамповку, развальцовку и т.п.).

На промышленных предприятиях РФ в настоящее время применяются зарубежные технологии, поскольку отечественных технологий осаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям по технологичности и функциональным характеристикам, не существует. В связи с этим актуальна и перспективна разработка такой технологии.

Научная новизна результатов работы

1. Установлено, что введение в щелочной аминокинкатный электролит для осаждения сплава цинк-никель соединения из класса азотсодержащих полиалкиленгликолей (АС2) приводит к возрастанию содержания никеля в сплаве (с 6 до 13 %) вследствие поляризации процесса осаждения цинка в сплав.

2. Показано, что введение в аминокинкатный электролит для электроосаждения сплава цинк-никель соединения, содержащего металлоид в неопределенной степени окисления (БЗ), расширяет рабочий диапазон плотностей тока, в котором осаждаются покрытия сплавом цинк-никель с содержанием 12-14 % никеля.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлены закономерности процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель из щелочного электролита в присутствии аминосоединений.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработана импортозамещающая технология электроосаждения сплава цинк-никель, удовлетворяющая современным требованиям по равномерности химического состава и толщине покрытия на сложнопрофилированной поверхности, внешнему виду покрытий, коррозионной стойкости и защитной способности, а также ресурсу и стабильности электролита. Разработан процесс бесхроматной пассивации электролитических цинк-никелевых покрытий, осажденных из щелочного аминокинкатного электролита.

Общая характеристика работы

Диссертация включает введение, четыре главы, заключение по работе и список литературы, состоящий из 156 работ отечественных и зарубежных авторов. Материалы диссертации изложены на 180 страницах и содержат 114 рисунков, 9 таблиц и 1 приложение.

Во **Введении** изложены актуальность темы, формулировка цели и задач исследования, научная новизна и практическая значимость.

В главе **Аналитический обзор литературы** рассмотрены основные механизмы совместного осаждения металлов, способы сближения потенциалов их осаждения. Приведены сведения о составах электролитов для электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель, а также механизме действия функциональных добавок. На

основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы и выбрана стратегия их решения.

В главе **Методика экспериментов** описаны реактивы, составы и способ приготовления использованных электролитов. Приведено описание поляризационных исследований, анализа состава, морфологии, коррозионных испытаний. Для решения поставленных задач применен комплекс современных методик исследований, методов статистической обработки и моделирования результатов эксперимента. Приведена методика коррозионных испытаний в камере соляного тумана и соляными каплями

В **третьей главе** описаны объекты исследований, представлены и обсуждены результаты экспериментов. Автор исследования установил, что при введении в электролит для электроосаждения сплава цинк-никель аминспирта АС2 парциальные скорости осаждения в сплав цинка снижаются в большей степени, чем скорости восстановления никеля, за счет чего возрастает содержание никеля в сплаве.

Автор показал, что цинк-никелевые покрытия, полученные в разработанном электролите, пассивированные как в растворах хроматирования, так и в растворах на основе РЗМ, по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с пассивированными кадмиевыми покрытиями (148 и 986 часов против 176 и 1038 часов соответственно) и существенно превосходят пассивированные цинковые (42 и 160 часов). Определены технологические параметры процесса электроосаждения сплава цинк-никель в разработанном растворе, разработаны корректирующие концентраты и отработан режим корректировки раствора.

Разработанный щелочной электролит, содержащий (г/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 9,0–13,0; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,9–1,25; $NaOH$ 115–135; ПАЗ 22–28; АС2 35–45; Б1 0,075–0,12; Б2 0,075–0,12 и Б3 0,06–0,1, позволяет при катодной плотности тока i_k 0,2–5,0 А/дм², t 20–27°C и механическом перемешивании получать равномерные по составу и толщине покрытия как на подвесках, так и при электроосаждении насыпью

В **четвертой главе** определены технологические параметры процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита. Разработан и отработан режим корректировки электролита в процессе его эксплуатации. Разработанная технология успешно протестирована на ООО «ПО «Металлист», «НИЦЭВТ», ООО ПК

«НПП СЭМ.М», получены акты испытаний и рекомендации к внедрению в производство.

Обоснованность и достоверность выводов и результатов диссертации

Результаты, представленные в данной диссертации, получены на основе сочетания широкого спектра современных аналитических методов, стандартных и разработанных методик испытаний, согласованности данных, полученных при использовании комплекса методов исследования, и сопоставления полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов. Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 научных работах, в том числе в 2 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, 1 статья – в журнале, входящем в перечень ВАК. Результаты диссертационного исследования обсуждены на международных и всероссийских научно-технических конференциях, что отражается в 16 тезисах докладов в материалах всероссийских и международных конференций. Это позволяет констатировать: результаты диссертации обоснованы и достоверны.

Работа Шелухина М.А. производит весьма благоприятное впечатление. Вместе с тем, по диссертации и автореферату имеется **ряд вопросов и замечаний**:

1. Зачем после стадии химического обезжиривания и травления необходимо было проводить ещё и электрохимическое обезжиривание подготавливаемых стальных образцов?

2. Не обоснован выбор марки стали 08пс (с. 45). Эти покрытия будут применяться в автомобилестроении?

3. Во второй главе в пункте 2.5 автор не уточнил, в каком количестве точек образца (анализируемого сплава Zn-Ni) определял содержание элементов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, производилось ли усреднение по этим точкам. Также автор не уточнил, строилась ли калибровочная кривая для количественного анализа с помощью образцов, имеющих известный состав (эмпирический метод) или использовался метод фундаментальных параметров взаимовлияния элементов в различных матрицах, которые рассчитываются теоретически.

4. В список сокращений и условных обозначений не внесены такие термины, как ПАЗ, АС2 и прочее. Поэтому, когда они впервые встречаются в тексте в пункте 2.8.1 и далее в главе «Методика», не совсем понятно, о чём идёт речь. Если это хи-

мические соединения, то хотелось бы видеть их более подробное описание с точки зрения химической чистоты и марки производителя.

5. Из рис. 3.83 не сделан никакой вывод, то есть не был проанализирован результат коррозионных испытаний каплями солевого раствора.

6. Выбор итогового состава электролита вызывает вопросы, поскольку, судя по испытаниям, приведённым в диссертации, можно было бы включить и другие соединения полиаминов, в том числе их смеси, дающие оптимальные значения по требуемым показателям. Например, на стр. 99-100 приводится вывод о том, что сочетание в электролите лигандов ПА3+ ПА4 или ПА3+ ПА5 позволяет получать покрытия оптимального состава в более широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2-3,0 и 0,5-5,0 А/дм² соответственно).

7. Имеется ряд недочетов в оформлении. Так, например, на стр. 18 не соблюдена очередность в упоминании ссылок, ссылка [37] появилась «вне очереди»; на рис. 3.11 не дана расшифровка цветовых обозначений на диаграмме; в подписи к рис. 3.60 можно было бы уточнить, что рабочий электрод представлял из себя нанесенное гальваническое цинк-никелевое покрытие толщиной 10-12 мкм и др.

Сделанные замечания не затрагивают сути работы и основных выводов диссертации. Научные выводы диссертационной работы, как и выносимые на защиту положения, достаточно обоснованы. Работа изложена последовательно, сбалансирована в своих основных частях и, в целом, хорошо оформлена.

Автореферат полностью отражает материалы диссертации, а его содержание и выводы соответствуют основным положениям работы.

Общее заключение по диссертационной работе

По актуальности, новизне, достоверности результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертационная работа Шелухина Михаила Александровича является научно-квалификационной работой, содержащей решение научной задачи, имеющей значение для развития материаловедения и технологии электрохимических процессов и защиты от коррозии, а именно разработки технологии электроосаждения защитно-декоративных покрытий сплавом цинк-никель, содержащих 12-14 % никеля, из щелочного электролита. Результаты работы могут быть использованы на предприятиях и в организациях, таких как: ПАО «КАМАЗ»; ООО «УАЗ»; ОАО «Павловский Автобус»; ПО «Севмаш»; АО «НИЦЭВТ»; ФГУП

«ВНИИА им. Н.Л. Духова»; ООО «ММК» и др.

Работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД., а ее автор, Шелухин Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоёв (02.00.05 – электрохимия), к.х.н.

01.12.2025



/ Ботрякова Инна Геннадьевна

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.,
mnemozina86@list.ru, +7(977)545-05-40.

Подпись И.Г. Ботряковой заверяю

Секретарь Ученого совета ЦРХТ РАН,
к.х.н. Варшавская И.Г.

