

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

Актуальность работы Шелухина М.А. определяется необходимостью создания отечественной импортозамещающей технологии электроосаждения защитных покрытий сплавом цинк-никель на стальные изделия в условиях санкционных ограничений. Как указано в автореферате (с. 3–4) и диссертации (гл. 1), актуальность обусловлена низкой коррозионной стойкостью чистых цинковых покрытий в агрессивных средах и преимуществами сплавов Zn-Ni с содержанием никеля 12–14 мас.%, обеспечивающими электрохимическую защиту стали при высокой рассеивающей способности щелочных электролитов. Это особенно важно для сложнопрофилированных деталей в автомобилестроении и машиностроении. На основе анализа факторов влияния и типов электролитов сформированы требования к технологии: стабильность состава сплава в широком диапазоне плотностей тока и экологичность процессов пассивации и очистки стоков. Разработка отечественной технологии электроосаждения Zn-Ni покрытий из щелочного электролита с использованием доступных реагентов является актуальной задачей, что подтверждается обзором литературы в диссертации (гл. 1, с. 11–43) и автореферате (с. 3–4).

Научная новизна результатов работы. Разработан новый щелочной электролит для электроосаждения сплава Zn-Ni с содержанием никеля 12–14 мас.%, включающий полиэтиленполиамин (ПЭПА) и азотсодержащий полиалкиленгликоль (АС2), обеспечивающий стабильность состава покрытия в широком диапазоне катодных плотностей тока. Это детально описано в гл. 3 диссертации и автореферате (с. 5–7). Разработан подход к поляризационным исследованиям соосаждения Zn и Ni на ртутно-пленочном электроде с разделением парциальных кривых и учетом механизма комплексообразования (гл. 3 диссертации, с. 71–75, автореферат с. 8–9). Разработан дополнительный критерий оценки рассеивающей способности электролита по ячейке Хулла (гл. 3 диссертации, с. 65–70, автореферат с. 9–10). Установлены режимы электроосаждения и импульсного тока, обеспечивающие требуемый состав сплава, высокую равномерность и коррозионную стойкость покрытий (гл. 3 диссертации, с. 76–85,

автореферат с. 10–12). Разработана технология бесхроматной пассивации на основе соединений редкоземельных металлов, обеспечивающая коррозионную стойкость на уровне хроматной (гл. 3–4 диссертации, автореферат с. 12–13, 14–16).

Теоретическая значимость работы состоит в развитии научных основ соосаждения Zn-Ni из щелочных электролитов с учетом комплексообразования, что позволило установить механизмы действия азотсодержащих добавок и разработать модели прогнозирования состава сплава. Полученные данные обосновывают необходимость использования таких добавок для стабилизации γ -фазы и обеспечения стабильности состава в широком диапазоне режимов. Результаты исследований, представленные в гл. 3–4 диссертации и автореферате (с. 16–18), создают научно обоснованную базу для дальнейшего развития технологий электроосаждения сплавов цинка.

Практическая значимость работы заключается в разработке полной технологии электроосаждения Zn-Ni покрытий из щелочного электролита, включая оптимальные режимы (температура 20–30 °С, pH >13, плотность тока 1–4 А/дм²), бесхроматную пассивацию и методику регенерации электролита с очисткой стоков. Технология обеспечивает получение покрытий с содержанием никеля 12–14 мас.%, высокой коррозионной стойкостью (до 986 ч до красной коррозии по данным NSS-испытаний) и хорошими декоративными свойствами. Разработанные решения апробированы в производственных условиях и предназначены для внедрения на предприятиях РФ в рамках импортозамещения (гл. 4 диссертации, автореферат с. 14–16).

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных электрохимических и аналитических методов (поляризационные исследования, РЭС, СЭМ, испытания по ГОСТ 9.302 и ISO 9227), статистической обработкой данных и сопоставлением с литературными данными. Результаты исследований опубликованы в 19 печатных работах автора, из них 3 статьи в изданиях из перечня ВАК/Scopus, основные положения доложены на 12 научно-практических конференциях.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (литературного обзора, методик экспериментов, результатов и обсуждения, выводов), заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, списка использованных источников, включающего 156 работ отечественных и зарубежных авторов, приложение. Диссертация изложена на 180 страницах, содержит 9 таблиц, 114 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, изложена основная цель, поставлены задачи и представлена структура диссертации, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор теории электроосаждения сплавов, особенностей Zn-Ni, структуры и коррозионного поведения покрытий, факторов влияния, типов электролитов, пассивации и очистки стоков. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи диссертации.

Во второй главе представлено обоснование выбора и приведено описание методов приготовления растворов, подготовки образцов, 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 представлены результаты оптимизации состава электролита, поляризационных кривых, влияния параметров на состав сплава, морфологии покрытий, выхода по току. Разработан подход к введению добавок ПЭПА и АС2 для стабилизации. С помощью анализа в ячейке Хулла и на ртутно-пленочном электроде установлены механизмы соосаждения. Предложены критерии оценки покрытий по блеску, шероховатости, микротвердости.

В четвертой главе на основе экспериментов предложены режимы процесса, методика пассивации и очистки стоков. Создана технология с импульсным режимом. Осуществлено моделирование кинетики в щелочной среде. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами. Разработана методика регенерации электролита.

Замечания и вопросы по работе:

1. В обзоре литературы подробно рассмотрены термодинамика и кинетика электроосаждения сплавов, включая способы сближения потенциалов Zn и Ni. Однако отсутствует критический анализ недавних работ по роли аминокислотсодержащих лигандов в щелочных электролитах, опубликованных в ведущих журналах (например, *Electrochimica Acta* за 2020-2025 гг.). Это могло бы усилить обоснование выбора полиэтиленполиаминов и азотсодержащих полиалкиленгликолей (АС2).
2. Автор приводит суммарные и парциальные поляризационные кривые для осаждения Zn-Ni из аминокислотного электролита на основе ПЭПА+АС2. Как объяснить наблюдаемое увеличение содержания Ni в сплаве с термодинамической точки зрения? Учитывались

ли эффекты комплексообразования Ni с AC2 в растворе, и почему не проведены расчеты констант устойчивости комплексов?

3. На стр. 123–132 приведена разработка блескообразующей композиции. Однако оптимальная концентрация основного блескообразователя составляет всего 0,06–0,1 г/л – это экстремально низкое значение для щелочных цинкатных электролитов. Как автор объясняет такую высокую активность?
4. Коррозионные испытания в камере соляного тумана (NSS) показали время до появления красной коррозии стали составляет 986 ч для системы «Zn-Ni + бесхроматная пассивация». Это отличный результат. Однако в работе отсутствует прямое сравнение с зарубежными аналогами (например, Coventya Eclipse, Atotech Zylite HT, Columbia Chemical Zincrolyte NCA) в идентичных условиях.
5. В разделе 4.1.3 предложен режим корректировки электролита добавлением концентрированного раствора ZnO + NiSO₄ + ПЭПА + AC2. Однако при этом будет накапливаться сульфат-ион. Как автор предлагает решать проблему накопления сульфат-ионов в промышленных условиях?
6. На стр. 148–149 приведены данные по осаждению Zn и Ni из промывных вод при pH 9,0–9,5. Достигается высокая степень очистки (<0,3 мг/л). Однако не указана доза флокулянта/коагулянта и конечное значение ХПК после очистки.
7. В автореферате подчеркивается импортозамещающий характер технологии с апробацией на производствах. Вопрос: Какие конкретные показатели ресурса электролита (в А·ч/л) были достигнуты в производственных испытаниях?
8. В автореферате (пункт 2 научной новизны) сказано, что введение добавки «расширяет рабочий диапазон плотностей тока, в котором осаждаются покрытия сплавом цинк-никель с содержанием 12–14 % никеля». При высоких плотностях тока (>6 А/дм²) содержание никеля возрастает (до 18–20 %). Правильнее написать: «...позволяет получать покрытия с содержанием никеля не менее 12 % при плотностях тока до 8–10 А/дм²».

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которая обладает всеми необходимыми элементами (актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов), присущими диссертации на соискание кандидата наук. Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертации, являющейся завершенной научно-квалификационной работой, в которой получен большой объем новых данных, разработана технология электроосаждения сплава Zn-Ni из щелочного электролита на основе оптимизации состава и режимов, с учетом пассивации и очистки стоков.

Общее заключение по диссертационной работе. Диссертация Шелухина Михаила Александровича отвечает 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. Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование, обладающее научной новизной, теоретической и практической значимостью, выполненное на высоком уровне по актуальной теме, связанной с достижением технологического суверенитета через создание отечественных прорывных технологий в области электрохимических процессов. Ее автор, Шелухин Михаил Александрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Декан факультета промышленных технологий,
электроэнергетики и транспорта Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Пензенский
государственный университет», доктор технических
наук (02.00.05 – электрохимия), профессор



Киреев Сергей Юрьевич

« 25 » ноября 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет»

440026, г. Пенза, ул. Красная, 40, учебный корпус № 3

Тел.: +7 (8412) 64-36-40

E-mail: ser[]@penzgu.ru

Подпись Киреева С.Ю. заверяю

