

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу  
Жирухина Дениса Александровича «**Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля**» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.17. Материаловедение и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертационная работа Жирухина Д.А. посвящена разработке процессов активации поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1, а также последующего химического никелирования, обеспечивающих высокую адгезию покрытия.

**Актуальность темы диссертации** Жирухина Д.А. обусловлена тем, что применяемые в настоящее время растворы для подготовки поверхности титана перед нанесением гальванических покрытий или химического никеля являются очень агрессивными вследствие высокого содержания сильных кислот. Это приводит к значительному съему металла в процессе активации и большой нагрузке на очистные сооружения. Растворы активации титана на основе слабых органических кислот, разработанные Жирухиным Д.А., позволяют заметно повысить адгезию покрытий при одновременном уменьшении растравливания поверхности. Не менее важной задачей является уменьшение энергозатрат при химическом никелировании. Растворы, разработанные в ходе выполнения диссертации, обеспечивают высокую скорость осаждения никеля при пониженных температурах.

**Научная новизна** представленной работы заключается в следующем:

- впервые установлена зависимость величины адгезии никель-фосфорного покрытия к титановой основе от состава 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;

- впервые показано, что предложенный способ модификации поверхностной пленки на титане обеспечивает скорость химического осаждения никеля из разработанного лактатного раствора до 12 - 14 мкм/ч при температуре 70°C.

**Практическая значимость** работы Жирухина Д.А. определяется разработкой нового состава раствора для активации поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 перед нанесением гальванических или химических покрытий и раствора для химического никелирования титана, обеспечивающих высокую адгезию (патент

RU 2762733 С1). Процессы нанесения никелевых покрытий с применением разработанных растворов внедрены на ООО ПК «НПП СЭМ.М», г. Москва; ООО «Специальные покрытия», г. Королев.

**Достоверность результатов** работы не вызывает сомнений и определяется комплексом используемых современных научно-обоснованных методов исследований, которые были проведены с помощью специализированного сертифицированного научного оборудования. В работе отсутствуют противоречия с фундаментальными законами химии и основами технологии химической металлизации.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 159 наименований и 3-х приложений. Общий объем диссертации составляет 116 страниц, работа содержит 32 рисунка, 24 таблицы.

Во введении обоснована актуальность диссертации, определена цель работы, выбраны объекты и направление исследований.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме исследования. Автором дан анализ коррозионного поведения титана в растворах различных кислот, показано влияние природы компонентов раствора на скорость растворения титана, морфологию, структуру и свойства поверхностного слоя. Приведен обзор работ в области растворов химического никелирования, в частности, подробно проанализированы их достоинства и недостатки.

Вторая глава диссертационной работы посвящена описанию методик исследований и используемой аппаратуры.

Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-rго и анализатор частотного отклика FRA. Измерения импеданса проводили в 0,1 М раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Хронопотенциометрические измерения проводили с помощью прибора IPC-Res, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ – 01М.

Состав поверхности исследован методом рентгено-фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора OMICRON ESCA+. Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO SUPRA 50VPM). Толщину пленок измеряли эллипсометром SER-800.

Отражательную способность покрытия измеряли с помощью блескомера Elcometer 480. Предел прочности на разрыв титановых образцов определяли на разрывной машине Shimadzu AGS-X.

Температуру растворов поддерживали с помощью термостата LT-2, pH измеряли прибором Аквилон pH-410.

Для оценки качества подготовки поверхности определяли адгезию никелевого покрытия на титане по ГОСТ 29150-91 и pull-off методом по ГОСТ 32299-2013.

В третьей главе приведены результаты эксперимента и их обсуждение.

Показано, что удельное количество растворенного титана в серной кислоте достигает 60,8 г/(м<sup>2</sup>·ч). Это приводит к значительному изменению морфологии поверхности и образованию шлама, а накопление водорода в кристаллической структуре титана приводит к существенному ухудшению механических свойств.

Адгезия никель-фосфорных покрытий, осажденных из глицинатного электролита на образцы из титана ВТ1-0 составляет 1,2-2 МПа при испытаниях по ГОСТ 32299-2013, а степень брака по отслоению (методом термошока) – 80 %.

Исследована скорость растворения титана в растворах органических кислот различной концентрации. Показано, что удельное количество растворенного титана в растворах молочной кислоты находится в интервале 0,16–0,97 г/(м<sup>2</sup>·ч). Однако молочная кислота не способна растворить продукты коррозии титана ВТ1-0 с его поверхности. Для обеспечения хорошей адгезии никель-фосфорного покрытия необходимо введение в раствор гидрофторида калия. Применение раствора, содержащего 150 г/л молочной кислоты и 150 г/л гидрофторида калия, позволяет проводить активацию поверхности титана при комнатной температуре, в отличие от раствора серной кислоты (60 °С), и сократить время обработки поверхности с 60 до 5 минут. При этом величина адгезии никель-фосфорного покрытия, нанесенного на титановую основу, составляет 5,2 МПа.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности показано, что после обработки образцов в разработанном растворе активации (травления) на спектрах наблюдается изменение соотношения пиков кислорода к титану вследствие образования на поверхности титана нестехиометрических оксидов TiO<sub>x</sub>, где  $x < 2$ . Кроме того, в модифицированном слое присутствует небольшое количество фтора.

Результаты импедансной спектроскопии поверхности титановых образцов показали, что суммарное сопротивление поверхности титанового образца после выдержки в растворе, содержащем 150 г/л молочной кислоты и 150 г/л гидрофторида калия, меньше, чем на необработанном образце. Это связано с меньшей толщиной поверхностной пленки, что подтверждается эллипсометрическими исследованиями.

Измерения зависимости потенциала титанового образца при разомкнутой цепи от времени обработки в различных растворах активации показали, что потенциалы титановых образцов момент после соприкосновения с раствором существенно различаются. При обработке титана во фторидсодержащем растворе его потенциал становится на 800 мВ более отрицательным, чем в растворе серной кислоты.

Дальнейшие исследования были направлены на разработку состава раствора химического никелирования, обеспечивающего получение требуемых характеристик никель-фосфорного покрытия при снижении рабочей температуры процесса осаждения. Показано, что замена сульфата никеля на лактат способствует повышению скорости осаждения до 12–14 мкм/ч при температуре 70 °С. Это позволяет осажать никель-фосфорные покрытия толщиной 10–15 мкм, обеспечивающие последующее осаждение металла электролитическим способом. Максимальная скорость осаждения (14 мкм/ч) достигается при концентрации лактата никеля 7 г/л в пересчете на металл для объемной загрузки 0,2-0,5 дм<sup>2</sup>/л в интервале рН 6,5-7,0.

Приведены результаты исследования добавок оксикарбоновых, аминокарбоновых, аминифосфоновых кислот на качество никелевого покрытия

Установлено, что добавление нитрилотриметиленфосфоновой кислоты в количестве 10–20 г/л не только улучшает внешний вид покрытия, но и значительно увеличивает устойчивость раствора химического никелирования. Показано, что содержание фосфора в осаждаемом покрытии составляет 7-10 %.

На основании результатов исследований разработан состав раствора низкотемпературного химического никелирования (патент RU 2762733 C1). Паяемость никелевого покрытия, осажденного из разработанного раствора, сохраняется в течение 2 месяцев хранения деталей.

В заключительной части главы приведены результаты исследования влияния выработки лактат-содержащего раствора химического нанесения никель-фосфорного покрытия на скорость осаждения покрытия и даны рекомендации по составам концентратов для приготовления готового раствора и его корректировке по расходуемым компонентам.

Заключение содержит основные результаты и выводы, которые полностью отражают теоретическую и практическую значимость работы.

В качестве **замечаний и вопросов** по диссертационной работе и автореферату Жирухина Д.А. можно выделить следующее:

1. Количественную оценку прочности сцепления никелевого покрытия с титановой основой автор проводил «грибковым методом» (С. 46) по методике ГОСТ 32299-2013. Следует отметить, что данный стандарт разработан для оценки адгезии лакокрасочных покрытий. Неясно, насколько применима данная методика для металлических покрытий. Кроме того, непонятно, как на образцах размером 25x90 мм (С. 42) находили «три участка, отстоящих друг от друга на расстоянии не менее 100 мм и не менее 20 мм от края образца; на образцах – свидетелях – на расстоянии не менее 20 мм от краев образца и 40 мм от центров других участков» (С. 46).

2. Непонятно, почему в качестве базового раствора химического никелирования, с которым проводили сравнение, был выбран глицинатный раствор. В ГОСТ 9.305-84, на который ссылается автор, приведено пять составов растворов для химического осаждения покрытий никель-фосфор на титан, в том числе более близкий по составу раствор, содержащий молочную кислоту, который широко применяется на ряде предприятий приборостроения и обеспечивает содержание фосфора в покрытии в пределах 8-12 %.

3. Автор сравнивает адгезию покрытия Ni-P с титаном после обработки в растворе серной кислоты (540 г/л) и в разработанном лактатно-фторидном растворе. Это не вполне корректно, т.к. в том же ГОСТ 9.305-84 рекомендовано после травления титана в растворах сильных минеральных кислот проводить его активацию в растворе, содержащем хлорид никеля, хлороводородную кислоту и фторид аммония.

4. Из текста диссертации осталось неясным, проводилась ли термообработка осажденных покрытий. При этом известно, что термообработка покрытий никель-фосфор обеспечивает увеличение не только их адгезии, но и микротвердости.

5. На С. 49 приведена формула для расчета емкости двойного электрического слоя из данных, полученных при измерении электродного импеданса. Однако результаты расчета в тексте диссертации отсутствуют.

6. Для большинства экспериментальных методик не указана точность измерений. При этом содержание фосфора в покрытии, определенное методом рентгенофазового анализа, приведено с точностью 0,001 %.

7. На основании чего делается предположение о составе оксидов на поверхности титана?

8. На что влияет различие в морфологии при разной подготовке поверхности титана?

9. К сожалению, автор не приводит химических уравнений реакций, протекающих процессов.

Отмеченные недостатки не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Работа прошла необходимую апробацию на международных и всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, и одна – в журнале, индексируемом в международных базах Web of Science и Scopus, получен патент РФ на изобретение.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертации**

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в учреждениях, занимающихся научными исследованиями в области технологии нанесения гальванических и химических покрытий: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ивановский государственный химико-технологический университет, а также на предприятиях, связанных с нанесением металлических покрытий на изделия из титановых сплавов: ООО ПК «НПП СЭМ.М», г. Москва; ООО «Специальные покрытия», г. Королев и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по направлению исследований:

п. 12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий;

и паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по следующим направлениям исследований:

п. 1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии;

п. 3. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия.

### **Заключение по диссертации**

Диссертация Жирухина Дениса Александровича «Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложены новые технологические решения по химической обработке поверхности титана, имеющие существенное значение для развития технологии химического осаждения металлических покрытий.

По актуальности, объему материала, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Жирухина Д.А. соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции постановления Правительства РФ № 1168 от 01.10.2018 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.17. Материаловедение и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры технологии керамики и электрохимических производств ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», протокол № 6 от 02.12.2022 г.

Отзыв подготовил  
д.т.н., доц., профессор кафедры  
технологии керамики и  
электрохимических производств

Р.Ф. Шеханов

Заведующий кафедрой технологии керамики и  
электрохимических производств  
к.х.н., доц.

Н.В. Филатова

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»  
Адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7  
Тел.: +7 (4932) 32-92-41, e-mail: rector@isuct.ru