



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»  
(НИТУ МИСИС)»**

Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049  
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05  
<http://www.misis.ru>

E-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru)  
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749  
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

05 СЕНТЯБРЯ 2023 г. № 15-691

На № \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСИС», доктор технических  
наук,

Филонов М.Р.

05 сентября 2023 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» на диссертационную работу Махиной Веры Сергеевны «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии**

#### Актуальность темы диссертации

Нанесение гальванических покрытий сплавами распространено в различных отраслях промышленности. Такие покрытия формируются за счет совместного осаждения нескольких металлов, благодаря чему они приобретают ряд новых положительных свойств.

Гальванические бронзовые покрытия обладают рядом положительных качеств, характерных для литейных оловянных бронз, таких как пластичность, износостойкость, устойчивость к коррозии, паяемость, декоративный внешний вид и другие. В гальванотехнике в основном применяются покрытия на основе оловянных бронз. Электрохимически осаждённые бронзы применяются как в качестве декоративных покрытий, так и функциональных, например, в электронике и в изготовлении подшипников.

Наиболее востребованными для практического применения являются бронзовые покрытия с содержанием олова от 6 до 14%, что обосновывается фазовым составом сплава. При большем содержании олова в сплаве формируется многофазная структура, что ведет к значительному снижению вязкости и пластичности. А меньшее содержание олова не приводит к существенным изменениям физико-механических свойств.

На сегодняшний день в промышленности для получения электролитических бронзовых покрытий преимущественно применяют цианидные электролиты, которые имеют хорошие технологические характеристики, но содержат сильнодействующее ядовитое вещество. Для замены токсичных цианидных растворов было разработано большое количество бесцианидных электролитов. Однако данные электролиты не нашли широкого промышленного применения ввиду ряда недостатков, связанных с их эксплуатацией.

В связи с этим актуальной целью является разработка электролита на основе нового лиганда, который мог бы выступить в качестве эффективной альтернативы цианидным комплексам.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 163 страницы, включая 69 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 101 наименования и приложения.

### **Анализ работы по главам**

*Во введении* обоснована актуальность и перспективность темы диссертационной работы. Определены цель и задачи диссертационной работы.

*В первой главе* приведены данные по теории электроосаждения сплавов, рассмотрены свойства и применения бронзовых покрытий. Представлен обзор существующих электролитов бронзирования, их составы, технологические параметры, их достоинства и недостатки. Рассмотрены свойства фосфоновых кислот и их способность к формированию прочных комплексных соединений со многими металлами, а также возможность применения данных кислот в электролитах в качестве лигандов. Проанализированы возможность формирования адсорбционных пленок на поверхности металлов в растворах фосфоновых кислот и предложенные механизмы, описывающие данный процесс. Рассмотрен метод исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз. На основании анализа научно-технической литературы была показана важность достижения основной цели.

*Во второй главе* описаны методики научных исследований с использованием современных методов и приборов.

Указан способ приготовления электролитов бронирования на основе НТФ, являющихся основным объектом исследования, и условия осаждения покрытий из данных электролитов.

Для определения химического состава осажденных бронзовых покрытий использовали метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-7000 (Shimadzu).

Определение прочности комплексов НТФ, формирующихся с ионами меди и олова в щелочной среде, проводили методом оптической спектроскопии на спектрофотометрах СФ-2000 и СФ-104.

Для поляризационных исследований использовали потенциостат IPC-PгоMF. Для импедансометрических исследований дополнительно использовали блок FRA-2, обработку полученных результатов и моделирование эквивалентных схем выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC. Измерения осуществляли в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке.

Толщину формирующихся пленок определяли эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра SENreasech 4.0 (SENTECH), а их состав исследовали с помощью спектрометра ESCA+ (Scienta OMICRON).

Для осажденных бронзовых покрытий было проведено определение фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX 100 (Termo Scientific). С помощью инвертированного металлографического микроскопа ICX41M (SIAMS) и оптического 3D-профилометра Superview W1 (CHOTEST TECH INC) исследована морфология и шероховатость поверхности покрытий. Определена микротвердость покрытий на твердом теле DuraScan 70 (emcotest). Прочность сцепления бронзовых покрытий со стальной подложкой была оценена методом рисок (ГОСТ 9.302).

В третьей главе приведены результаты исследований по осаждению бронзовых покрытий из электролитов на основе НТФ или ОЭДФ. Изучена возможность применения в электролите солей двух- и четырехвалентного олова. При этом исследовалось влияние pH электролита, концентрации лиганда и соотношения концентраций металлов. Приведены данные исследований по оценке условных констант устойчивости комплексов, формируемых в растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди и олова в щелочной среде. Представлены данные потенциометрических и импедансометрических исследований, указывающие на формирование пленки на поверхности электрода в щелочных растворах на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты. Определена толщина пленки, формирующейся на поверхности стали, и приведены зависимости толщины пленки от состава раствора и от металла подложки. Установлен вероятный состав наноразмерной пленки, образующейся как в отсутствие, так и при наложении внешней поляризации. Исследована кинетика разряда ионов меди и олова из электролитов на основе НТФ при разных концентрациях лиганда и соотношениях концентраций ионов меди и олова. Подобраны условия электроосаждения бронзовых покрытий из электролита: показана необходимость перемешивания и нагрева электролита до температур не менее 55°C. Установлена возможность длительной эксплуатации электролита и предложены способы его корректировки как при работе с нерастворимыми анодами, так и с комбинированными. Показано влияние плотности тока на морфологию и шероховатость поверхности покрытия. Установлен фазовый состав бронзовых покрытий, осаждающихся из разработанного электролита на основе НТФ. Определена твердость покрытий и подтверждено, что бронзовые покрытия из разработанного электролита имеют хорошее сцепление со стальной основой.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что при электроосаждении бронзы из нитрилотриметилфосфонового (НТФ) электролита на поверхности стали и осаждаемого сплава образуется наноразмерная пленка, которая препятствует контактному выделению меди на углеродистой стали.

2. Показано, что формирующаяся пленка изменяет кинетику разряда ионов меди и олова таким образом, что процесс включения меди в сплав деполаризуется в значительно меньшей степени, чем процесс включения олова.

3. Выявлено, что образующаяся наноразмерная пленка включает в себя соединения одновалентной меди.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Установлено, что образующаяся наноразмерная пленка оказывает положительное действие на совместный разряд меди и олова из щелочного электролита на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты.

Разработан стабильный щелочной бесцианидный электролит, позволяющий осаждать бронзовые покрытия равномерного состава с содержанием олова 8...14% в диапазоне плотностей тока 1...5 А/дм<sup>2</sup>. Осаждение бронзовых покрытий из разработанного электролита можно проводить непосредственно на углеродистую сталь.

#### **Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается подробным изложением материала, согласованностью выводов, полученных в ходе теоретических исследований с соответствующими результатами,

которые были получены в ходе многочисленных экспериментальных исследований. Основные результаты работы не противоречат данным научной литературы. Работа прошла апробацию на международных и отечественных конференциях. По основным результатам работы опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи, из них 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базы данных Web of Science и Scopus и 2 статьи в издании, индексируемом в РИНЦ и входящем в перечень ВАК. На полученный результат работы было получено 2 патента на изобретение.

### **Выводы и рекомендации по работе.**

Выводы, сделанные в работе обоснованы. Полученные результаты следует рекомендовать для внедрения в промышленность, в частности, в такие отрасли как авиастроение, приборостроение и машиностроение. Результаты исследования будут использованы при изучении курса «Гальванотехники».

### **Вопросы и замечания по работе**

1. Недостаточно обоснован механизм влияния поверхностной нанопленки на эффективность совместного разряда ионов меди и олова в присутствии на поверхности катода в растворах на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты.

2. В работе приведены экспериментальные данные по условным константам устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди и олова в щелочной среде, которые могут отличаться от термодинамических констант устойчивости, что вызывает трудность оценки достоверности результатов при сопоставлении с литературными данными.

3. Присутствуют небольшие неточности в формулировках. Например, на странице 8 указано, что диаграммы Найквиста были получены «для растворов, содержащих только четырехвалентное олово или только ионы меди», в то время как, судя по представленным результатам, указанные растворы содержали еще и нитрилотриметилфосфоновую кислоту.

4. Недостаточно уделено внимание влиянию плотности тока на физические свойства бронзовых покрытий.

Указанные замечания незначительно уменьшают большую научную и практическую значимость данной диссертационной работы.

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

Диссертация Махиной Веры Сергеевны на соискание ученой степени кандидата технических наук представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Все положения и выводы диссертации опубликованы в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ и доложены на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Представленная к защите диссертационная работа Махиной В.С. «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования» по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», учрежденным приказом ректора №1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа Махиной Веры Сергеевны рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры «Металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов» НИТУ МИСИС, протокол №1 от 31.08.2023 г.

Отзыв подготовил  
профессор кафедры металлургии стали,  
новых производственных технологий и  
защиты металлов НИТУ МИСИС,  
доктор химических наук, профессор  
«05» сентября 2023 г.

— — Ракоч Александр Григорьевич

Заведующий кафедрой металлургии  
стали, новых производственных  
технологий и защиты металлов НИТУ  
МИСИС, доктор технических наук,  
профессор  
«05» сентября 2023 г.

— Дуб Алексей Владимирович

Подписи Ракоч Александра Григорьевича и Дуба Алексея Владимировича заверяю.



Зам. нач-ка отдела  
Кадров

КУЗНЕЦОВА А.Е.

15.09.23г.

#### Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

Телефон: +7 (495) 955-00-32, e-mail: kancela@misis.ru