



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

**ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ**

Уральского отделения Российской академии наук

**(ИМЕТ Уро РАН)**

Амундсена ул., д. 101, г. Екатеринбург, 620016

Тел. (343) 267-91-24, факс (343) 267-91-86

E-mail: admin@imet.mplik.ru

ОКПО 04683415

16.09.2016 № 16352-01-6212/480

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт металлургии Уральского  
отделения Российской академии  
химических наук

Анатольевич

\_\_\_\_\_ г.



**ОТЗЫВ**

ведущей организации о диссертации Чичерской Анны Леонидовны  
«Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-  
эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.02 - Аналитическая химия

Гальванические покрытия часто применяются в промышленности для защиты изделий от внешнего воздействия, придания им специальных технических или декоративных свойств. Контроль нанесения покрытий включает в себя исследования состава покрытия и определение его толщины. Для контроля состава и толщины покрытий в России обычно используют регламентированные по ГОСТ методики – трудоемкие и времязатратные методы химического анализа и металлографии, требующие длительной предварительной пробоподготовки. Процедура может включать, например, растворение покрытия с поверхности анализируемого образца и определение содержания его компонентов титриметрическими, фотометрическими методами.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ) позволяет одновременно гораздо более экспрессно определять толщину и химический состав проводящих металлических покрытий. Но в нашей стране этот метод практически не используется, в частности, по причине отсутствия аттестованных методик анализа, градуировочных и стандартных образцов толщины и состава покрытий.

Целью работы Чичерской А.Л. было внедрение этого прогрессивного метода в аналитическую практику на примере трех типов покрытий – Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb. С этой точки зрения тема диссертационной работы Чичерской А.Л. является **актуальной**. Для этого понадобилось разработать полный комплекс средств контроля качества покрытий методом АЭС ТРПТ – а именно, методики определения толщины и химического состава и комплекты соответствующих градуировочных образцов.

**Новизну** представленной работы обуславливает то, что вышеуказанные методики и градуировочные образцы были разработаны впервые. **Важным практическим вкладом в развитие метода АЭС ТРПТ**, кроме упомянутого комплекса средств контроля качества трех типов покрытий, является процедура подбора оптимальных параметров разряда на основе обработки данных измерения рельефа поверхности кратера тлеющего разряда с помощью самостоятельно разработанного программного обеспечения. Весь алгоритм действий – изготовление образцов, нанесение на них покрытий с различной толщиной и химическим составом, их аттестация, градуировка с их помощью атомно-эмиссионного спектрометра,

аттестация методик – может быть с успехом применен для проводящих покрытий другого типа. Был сделан также важный **вклад в развитие теории данного метода анализа** – установлена зависимость скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик (атомного радиуса, плотности, температуры плавления), на основе собственных экспериментальных данных (для 26 чистых металлов и неметаллов были получены значения скорости их катодного распыления), которая обладает прогностической ценностью.

Структура диссертационной работы логична, изложение демонстрирует высокий уровень подготовки и планирования эксперимента, владение автором современными инструментальными методами исследования и методами обработки данных.

Диссертационная работа изложена на 148 страницах компьютерной верстки, содержит 21 таблицу, 29 рисунков. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка условных обозначений, списка работ по теме диссертации, списка литературы (138 наименований) и 12 приложений – актов внедрения, результатов измерений толщины гальванических покрытий и их химического состава, свидетельств об аттестации градуировочных образцов и методик измерения, письма о внесении методик измерения толщины и состава гальванических покрытий в Федеральный реестр аттестованных методик.

Во **введении** показана актуальность, степень разработанности темы исследования, цель, научная новизна, практическое значение работы и представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены литературные данные по анализу гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ, обсуждаются особенности подбора оптимальных параметров разряда, градуировки атомно-эмиссионного спектрометра, а также приводятся результаты исследований, посвященных изучению влияния физико-химических характеристик материала на скорость его катодного распыления. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описана разработка способа оценивания формы дна и определения глубины кратера ионного травления по данным измерений с помощью механического профилометра и программы, созданной с использованием платформы .NET 8 Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio. Выполнен подбор оптимальных параметров тлеющего разряда для измерения толщины и проведения послойного химического анализа гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb.

В **третьей главе** описаны способ изготовления и подготовки к аттестации градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, пригодных для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока, и применение этих образцов для разработки и аттестации методик определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ.

В **четвертой главе** описана разработка модели зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик, проведено сравнение данных, рассчитанных с применением модели, с литературными данными, выполнен прогноз значений скорости катодного распыления для ряда металлов и обозначены границы применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока для послойного анализа материалов.

**Достоверность результатов работы** подтверждается использованием современных и стандартных методов исследований, применением современного поверенного аналитического оборудования и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, а также хорошим согласованием результатов определения толщины и состава покрытий методом АЭС ТРПТ и другими методами.

Экспериментально полученные скорости катодного распыления хорошо согласуются с опубликованными данными других авторов. Адекватность предложенной в работе модели зависимости скорости катодного распыления элементов от их физико-химических характеристик подтверждается сопоставлением спрогнозированных на основе модели значений с опубликованными экспериментальными данными других авторов.

**Апробация работы.** Основное содержание опубликовано в 7 работах (из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК). Материалы диссертационной

работы были представлены на XXIII, XXIV и XXV Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2013, 2014 и 2015 гг.), II Всероссийской конференции с международным участием по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015 г.).

**Автореферат соответствует содержанию диссертации.**

**По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:**

1. В диссертации не указано, почему в качестве объектов исследования были выбраны именно покрытия Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb.

2. «Разработка и подготовка к аттестации методик» - не очень удачная формулировка положения, выносимого на защиту.

3. Каков алгоритм применения полученного в работе уравнения зависимости скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик при выявлении ошибочных измерений?

4. Зачем понадобилось аттестовывать образцы для градуировки спектрометра с такими близкими аттестованными значениями массовой доли фосфора (образцы ОГ-9 и ОГ-10 – 8.0 и 8.3 % масс.), висмута (ОГ-1 и ОГ-2 – 1.93 и 1.95 % масс.; ОГ-15 и ОГ-16 – 0.056 и 0.05 % масс.), свинца (ОГ-34 и ОГ-35 – 42.1 и 42.19 % масс. соответственно)?

5. Сложилось впечатление, что разработанные в диссертации образцы для градуировки из-за своего небольшого размера были использованы только для аттестации методик, описанных в работе. Можно ли их в дальнейшем использовать для контроля качества выполнения измерений? Как часто при рутинном анализе методом АЭС ТРПТ необходимо проводить такой контроль?

6. На стр. 60 упомянута процедура определения фосфора со ссылкой на работу [117]. Этой процедуры нет в ГОСТ 6674.1-96.

7. В работе нет пояснений, как именно рентгенофлуоресцентный метод, реализованный с применением толщиномера, используется для исследования химического состава покрытий.

8. На стр. 64 утверждается, что определение массовой доли олова в покрытиях проводили титриметрическим методом. Для чего тогда были приготовлены градуировочные растворы из ГСО раствора ионов олова, что градуировали?

9. с.53. На рисунке 2.8 приводятся профили одного и того же кратера согласно схеме измерений, представленной на рисунке 2.7. В зависимости от направления движения алмазной иглы вдоль кратера, его глубина отличается. Какова погрешность определения глубины кратера? Чем оправдано наличие сотых долей в значениях отклонений центральной точки дна кратера в таблице 2.2?

10. На с. 52 автор пишет, что «... для обработки результатов измерений выбирали участки протяженностью 1950 мкм, не включающие 50 мкм от начала дна кратера» в связи с резким перепадом высоты между дном кратера и его буртиком. Тем не менее, на рисунке 2.8 приведены профили кратера протяженностью 3000 мкм, с явно выраженными буртиком и дном. Непонятно, каким образом были получены профили: по результатам отдельных измерений дна кратера и непротравленной поверхности образца, или при движении алмазной иглы от центра кратера к краю? Как удалось компенсировать или учесть падение алмазной иглы при измерениях глубины кратеров?

11. с.67. Замечание. Уравнение 3.6 не позволяет корректно рассчитывать плотность сплавов, оперируя массовыми долями его компонентов. В первом приближении плотность сплавов может быть оценена аддитивным способом, в виде суммы произведений мольных долей отдельно взятых компонентов на их плотности. Однако, в системах с сильным межчастичным взаимодействием, к которым относятся Sn-Bi сплавы, аддитивный расчет плохо применим. Ответ об истинной плотности может быть получен только экспериментальным путем, например методами гидростатического взвешивания, дилатометрии, давления газового пузыря и т.п.

Указанные замечания не снижают значения диссертационной работы Чичерской А.Л. Полученные в работе результаты могут быть, в частности, использованы на крупных

предприятиях, специализирующихся в сфере гальванотехники, для контроля нанесения защитных, декоративных и т.п. покрытий.

### Заключение

Диссертационная работа Чичерской Анны Леонидовны «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока» является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработана и научно обоснована система контроля качества толщины и химического состава нескольких типов покрытий новым экспрессным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока. Работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, по содержанию она соответствует специальности 02.00.02 - аналитическая химия, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на совместном научном семинаре лаборатории аналитической химии и лаборатории порошковых, композиционных и нано-материалов, протокол №8 от 08.09.2016 г; утвержден Ученым советом ИМЕТ УрО РАН, протокол №8 от 16.09.2016.

16 сентября 2016 г.

Доктор физико-математических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия,  
заведующий лабораторией порошковых,  
композиционных и нано-материалов  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт металлургии Уральского отделения  
Российской академии наук

  
Гельчинский Борис Рафаилович

Кандидат химических наук по специальности  
02.00.02 - аналитическая химия,  
старший научный сотрудник  
лаборатории аналитической химии  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт металлургии Уральского отделения  
Российской академии наук

  
Печищева Надежда Викторовна

Почтовый адрес  
620016, г. Екатеринбург  
ул. Амундсена, 101  
тел. (343) 232-90-68;  
E-mail: pechischeva@gmail.com

Подписи Гельчинского Б.Р., Печищевой Н  
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН,  
кандидат химических наук

  
В.И. Пономарев