

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**

на диссертационную работу **Желудковой Екатерины Александровны**  
«Разработка процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности  
2.6.9 – технология электрохимических процессов  
и защита от коррозии

Диссертация Желудковой Е.А. посвящена разработке процесса нанесения на оцинкованные стальные поверхности защитных бесхроматных конверсионных покрытий с целью замены токсичных процессов хроматирования и исследование механических и физико-химических характеристик получаемых покрытий.

Представленная диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 184 страницы, включая 86 рисунков, 35 таблиц, библиографию из 189 наименований и приложения.

Содержание работы

**Введение** посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. Автор приводит аргументы, имеющие как теоретический, так и практический характер. Во введении сформулированы цель и задачи работы, изложены вопросы научной новизны, теоретической и практической значимости, положения, выносимые на защиту, и информация по апробации результатов и публикациям.

В литературном обзоре (**Глава 1**) автор анализирует данные о наиболее перспективных технологиях получения экологически рациональных бесхроматных пассивирующих покрытий на оцинкованной стали, сопоставимых по коррозионной стойкости и защитной способности с хроматными слоями. Автором проведен анализ составов известных растворов для формирования конверсионных бесхроматных покрытий. Рассмотрена способность конверсионных покрытий на поверхности оцинкованной стали к самозалечиванию, а также методы исследования процесса самозалечивания. Приведены сведения о влиянии ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Ce}^{n+}$  на организм человека, а также значения предельно допустимых концентраций и классов опасности указанных и других возможных загрязнителей.

Изложенное в первой главе логично приводит к той цели работы, которая и сформулирована соискателем: «Разработка процесса нанесения на оцинкованные стальные поверхности защитных бесхроматных конверсионных покрытий с целью замены токсичных процессов хроматирования и исследование механических и физико-химических характеристик получаемых покрытий». На основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы и выбрана стратегия их решения.

В **главе 2** автор описывает методику исследований и использованное оборудование.

Приведено подробное описание методик определения химического состава покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, коррозионных испытаний, поляризационных и импедансометрических измерений, определения износостойкости и адгезионной прочности, исследования структуры и пористости поверхности покрытий, а также

эллипсометрического определения толщины получаемых покрытий. Подробно описано определение способности покрытий к саморегенерации. Используемые методики дают основание для вывода о высокой степени надежности полученных экспериментальных данных и их достоверности.

В главе 3 описаны объекты исследований, приведены и обсуждены результаты экспериментов.

Обнаружено, что включение ионов лантана в церийсодержащее покрытие приводит к снижению пористости покрытия и увеличению его термостойкости.

Определена способность покрытий к самозалечиванию по изменению внешнего вида и химического состава покрытий внутри дефектов на пассивированной поверхности оцинкованных образцов в процессе ускоренных испытаний на самозалечивание. Объектом сравнения в этих экспериментах служило радужное хроматное покрытие на поверхности оцинкованной стали, сформированное в растворе широко используемой на предприятиях РФ композиции ЦКН-23.

На поверхность покрытий наносили дефекты двух типов: 1. царапины постоянной ширины и глубины, которые наносили на установке, позволяющей регулировать угол между гранью алмазного индентора и поверхностью образца, а также силу давления индентора на образец; 2. отпечатки правильной четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса.

Установлено, что церий-, и церий-лантансодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что по защитной способности кремнийсодержащие (92 ч), церий-лантансодержащие покрытия (85 ч) сопоставимы с радужными (100 ч) и превосходят бесцветные хроматные покрытия (16 ч) (рисунок 5). Следует отметить, что, несмотря на то, что Ce-La-содержащие покрытия ~ в 4,2 раза тоньше, а Si-содержащие покрытия ~ в 1,5 раза тоньше хроматных покрытий, они практически не уступают последним по защитным и адгезионным свойствам. Ce-содержащие покрытия проявили меньшую защитную способность - время до появления очагов белой коррозии на них составляло 35 часов, в связи с чем они могут быть рекомендованы для условий межоперационного хранения изделий с гальванически оцинкованной поверхностью.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) было исследовано изменение защитной способности покрытий в результате термообработки в течение 1 часа при температуре 160°C, 200°C и 250°C. Разработанные кремнийсодержащие, церий-лантансодержащие и церийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°C продолжительностью 1 час без существенного ухудшения защитных характеристик.

Установлено, что церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия превосходят хроматные и церийсодержащие покрытия по стойкости к истиранию. Испытания с помощью модернизированного ротационного абразиметра показали, что за 800 циклов истирания толщина, измеренная на эллипсометре, снизилась в ряду Si, Ce-La, Ce, Cr(VI) покрытий на 62, 67, 75 и 76% соответственно. Это сопровождалось снижением защитной способности на 51, 64, 89 и 89% соответственно.

Показано (методом отрыва), что значение прочности сцепления порошкового полиэфирного ЛКП с поверхностью оцинкованного образца с кремнийсодержащим пассивирующим покрытием больше, чем у образца с хроматным (18,7 и 12,6 МПа соответственно), а значение адгезии для образца с церий-лантансодержащим покрытием немного ниже, но сопоставимо со значением для хроматного покрытия (8,3 и 12,6 МПа соответственно). После 120 часов коррозионных испытаний в соляном тумане кремнийсодержащее покрытие по-прежнему превосходит хроматное и другие покрытия по абсолютному значению прочности сцепления (16,3 МПа). Следует отметить, что снижение адгезии ЛКП после 120 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляет 9,2, 9,6 и 12,8% для образцов с хроматным, церий-лантансодержащим и кремнийсодержащим покрытиями соответственно.

Адгезию ЛКП до и после коррозионных испытаний (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской образцов с церий-, церий-лантансодержащим, кремнийсодержащим и хроматным покрытиями оценивали по глубине распространения коррозии от места надреза. Коррозионные испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза для них не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

Установлено, что введение пирофосфата натрия/калия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных церийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в 5 раз, а введение пирофосфата натрия в сочетании с сахарином в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в 6 раз.

По результатам исследований разработаны технологические процессы пассивации, оптимизированы составы растворов и режимные параметры процессов обработки гальванически оцинкованной стали в Ce-La-содержащих и Si-содержащих растворах. Разработаны композиции для приготовления и корректировки пассивирующих растворов. Чтобы поддерживать постоянными концентрации всех компонентов в Ce-La-содержащем растворе пассивации рекомендуется добавлять в него 6 мл/л 37 % раствора перекиси водорода через 1 м<sup>2</sup> обработанной поверхности и 30 мл/л разработанного концентрата каждые 4 м<sup>2</sup> обработанной поверхности. Для стабильной корректировки Si-содержащего раствора пассивации рекомендуется добавлять в него 11 мл/л 37 % раствора перекиси водорода через 2 м<sup>2</sup> обработанной поверхности и 60 мл/л разработанного концентрата каждые 3 м<sup>2</sup> обработанной поверхности. Ресурс разработанных растворов при таком режиме корректировки составляет ~ 46 м<sup>2</sup>/л и ~ 18 м<sup>2</sup>/л для Ce-La-содержащих и Si-содержащих растворов соответственно, что выше, значений для растворов хроматирования ~ 12 м<sup>2</sup>/л.

Подводя итог, следует отметить, что диссертантом путем систематически выполненных экспериментальных исследований и их анализа решены все поставленные в работе задачи, и достигнута цель исследования.

Значимыми научными результатами диссертационной работы можно считать:

1. Впервые установлено, что введение азотнокислого лантана в церийсодержащий раствор

для пассивации цинка приводит к увеличению защитной способности формирующихся покрытий при соотношении ионов церия к ионам лантана в растворе, равном 2:1, при суммарной концентрации РЗМ в растворе, равной 3 г/л, показано, что увеличение защитной способности происходит вследствие снижения количества и диаметра пор в покрытиях.

2. Впервые обнаружено, что в процессе самозалечивания во вновь сформированных на поврежденных участках церий-лантаносодержащих покрытиях возрастает доля соединений  $\text{Ce}^{3+}$ .

3. Впервые установлены стабилизаторы перекиси водорода, которые не только увеличивают ресурс и стабильность пассивирующих растворов, но и не снижают защитную способность формирующихся кремний- и церий-лантаносодержащих покрытий.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны технологические процессы нанесения защитных кремний- и церий-лантаносодержащих покрытий на оцинкованные поверхности, способные заменить высокотоксичные процессы хроматирования. Разработанные покрытия могут быть использованы как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия.

2. Разработана новая комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию.

3. Установлено, что введение пирофосфата натрия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных церийсодержащих покрытий увеличивает ресурс в 2 раза и стабильность раствора в 5 раз, а введение пирофосфата натрия в сочетании с сахарином в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс в 2,5 раза и стабильность раствора в 6 раз.

В числе недостатков и замечаний к работе должен отметить следующие:

1. На основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы, поэтому было бы логично написать (повторить) их после выводов из этой главы. Самых задач слишком много, стоило бы отдельные из них объединить.
2. Не сформулировано четко, почему, уделив целый подраздел в Главе I пассивации гальванически оцинкованной стали в молибдатных растворах, для исследований в работе она была отвергнута. Возможно, этот подраздел стоило бы сократить или вообще пропустить, указав только на недостатки такой пассивации.
3. Не совсем ясно, насколько оправдано определение защитной способности покрытий методом капли с использованием раствора ядовитого уксуснокислого свинца, а не предлагаемого в ГОСТ Р 9.316-2006 раствора с  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ .
4. Не совсем понятно, на основании чего выбрана эквивалентная схема в методе импедансной спектроскопии, как она применялась при анализе данных, почему не приведены и не проанализированы параметры эквивалентной схемы, рассчитанные по экспериментальным диаграммам Найквиста.
5. В подразделе 3.1 в качестве объектов исследования следовало бы отметить гальванически оцинкованную сталь.
6. Решение не всех заявленных задач нашло конкретное отражение в выводах. Вывод 9 сформулирован не совсем корректно. Вместо формулировки «результаты работы могут быть использованы для защиты от коррозии...» лучше было бы использовать «разработанные покрытия (какие?) могут быть использованы для защиты от коррозии». В выводах не нашло отражение какое из покрытий оптимально с точки зрения защитной эффективности.

