

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Диссертационная работа Е.А. Желудковой посвящена разработке процесса нанесения на оцинкованные стальные поверхности защитных бесхроматных конверсионных покрытий для замены токсичных процессов хроматирования, включая исследование механических и физико-химических характеристик получаемых защитных покрытий.

Текст диссертационной работы включает введение, три главы, заключение, список работ, опубликованных автором. Общий объем работы - 184 страницы, в т.ч. 86 рисунков, 35 таблиц, список литературы из 189 наименований и приложения.

Актуальность работы

Замена широко используемых токсичных процессов хроматной пассивации цинковых покрытий по-прежнему остается весьма актуальной задачей. Особенно актуальным вопрос разработки и внедрения альтернативных бесхроматных растворов пассивации был и остается вследствие постоянного ужесточения экологических требований в области использования соединений Cr(VI) в различных отраслях промышленности как в России, так и за рубежом. С этой точки зрения актуальность диссертационной работы Е.А. Желудковой не вызывает сомнений.

Содержание работы

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, обозначены цель и задачи работы, сформулированы новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора в работу и апробация полученных результатов.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по теме исследований. В обзоре автор проводит анализ составов существующих растворов для получения конверсионных покрытий на цинке. Автором отдельно подробно рассмотрены теоретические основы и механизмы процессов, составы растворов и свойства покрытий, как для широко распространенной хроматной обработки, так и бесхроматной пассивации оцинкованных поверхностей.

Отдельная часть обзора литературы посвящена важному вопросу самозалечивания конверсионных покрытий. В этой части также рассмотрены механизмы самовосстановления пассивных пленок и влияние этого явления на свойства различных пассивирующих покрытий.

В последней части обзора литературы дан важный сравнительный анализ экологических характеристик пассивирующих растворов.

На основе анализа литературных данных по теме работы был сделан ряд выводов о состоянии проблемы, который лег в основу целей и задач, проводимых исследований.

Глава 2 посвящена описанию методов и методик исследований, которые применялись автором в работе. Достаточно подробно описаны аналитические методы и оборудование для определения концентрации компонентов растворов пассивации, анализа состава сформированных различных пассивных пленок на цинке, описаны методы проведения коррозионных испытаний образцов с покрытиями, изучения структуры, пористости, адгезии и механических свойств пассивирующих пленок.

В целом, широкий набор методов исследований и сравнительных испытаний, примененный автором в своей работе, позволяет получить достоверные результаты.

В главе 3 автор приводит полученные в работе экспериментальные результаты и проводит их анализ. В ходе работы разработаны технологические процессы нанесения защитных кремний- и церий-лантансодержащих 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.

Из анализа литературных данных и на основе ранее выполненных автором с соавторами работ для формирования церийсодержащих покрытий в качестве базовых были выбраны растворы, содержащие ионы церия, которые вводились в раствор в виде азотнокислой соли $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и перекись водорода (H_2O_2) в качестве окислителя. А для формирования кремнийсодержащих покрытий основными компонентами растворов были определены: силикат-ионы, которые вводились в раствор в виде метасиликата натрия $[\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ и перекись водорода (H_2O_2). Исходя из внешнего вида и защитной способности покрытий, были определены оптимальные концентрации компонентов в пассивирующих растворах и время обработки изделий.

Автором на основании литературных данных было исследовано влияние некоторых органических и неорганических добавок к пассивирующим растворам, которые способны оказывать положительное влияние на защитные свойства формируемых пленок. Однако значимого позитивного результата при введении большинства из исследованных органических добавок в церий- и кремнийсодержащий растворы автором не было замечено. При этом добавка борной кислоты в церийсодержащий раствор пассивации в количестве 0,7-

1,5 г/л способствует как увеличению защитной способности пассивирующих пленок, так и стабильному поддержанию значений pH раствора, что, в свою очередь, ведет к снижению частоты необходимой корректировки кислотности раствора. Увеличению защитной способности покрытий способствует введение в кремнийсодержащий раствор пассивации 0,2-0,5 г/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

Введение пирофосфата натрия или калия в раствор для формирования пассивирующих церийсодержащих покрытий повышает ресурс и стабильность раствора в пять раз, а введение пирофосфата натрия в сочетании с сахаринном в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в шесть раз.

Автором установлено, что защитные характеристики покрытий можно улучшить за счет введения в церийсодержащий раствор дополнительно ионов других редкоземельных металлов, в частности, La^{3+} или Y^{3+} . Причём наилучший результат получается при введении в раствор ионов La^{3+} (при соблюдении постоянства общей концентрации ионов редкоземельных металлов в растворе 3 г/л) - до двух раз может повыситься защитная способность покрытий. Кроме того, установлено, что церий-, и церий-лантансодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию, а включение ионов лантана в церийсодержащее покрытие приводит ещё и к увеличению его термостойкости. Предложенные в работе церийсодержащие, церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°C продолжительностью 1 час без ухудшения защитных характеристик. Однако наибольшей стойкостью к истиранию и прочностью сцепления с лакокрасочными покрытиями обладает кремнийсодержащее покрытие. В общем разработанные в ходе работы церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.401-2018, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия.

На основании данных микрорентгеноспектрального анализа и рентгенфотоэлектронной спектроскопии автором предложены механизмы формирования церий-, церий-лантансодержащих и кремнийсодержащих пленок на цинке, а также предложено описание процесса самозалечивания дефектов на оцинкованной поверхности с церий- и церий-лантансодержащими покрытиями. Автором также методом эллипсометрии проведена оценка толщин формирующихся пассивных пленок на цинке.

Различные испытания коррозионных свойств пассивирующих пленок, в т.ч. эффекта самозалечивания, в работе выполнены в сравнении с хроматными пленками.

Обобщая вышесказанное, необходимо отметить, что Е.А. Желудковой достигнуты и решены все цели и задачи, поставленные в работе

Полученные в работе данные являются новыми, с этой точки зрения сформулированная автором научная новизна полученных результатов не вызывает сомнения.

С практической стороны результаты работы также значимы и могут быть использованы для защиты от коррозии оцинкованных изделий взамен высокотоксичных процессов хроматирования как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионного слоя под лакокрасочные покрытия. Согласно актам проведения промышленных испытаний (Приложение Б) церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие растворы хроматной пассивации апробированы с положительным результатом на опытных участках ООО «Алабуга Машинери» и ООО ПК «НПП СЭМ.М».

Несмотря на общее положительное впечатление от работы по диссертации имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы и замечания

1. В тексте диссертации достаточно много внимания уделено вопросу установления оптимальных концентраций компонентов пассивирующих растворов, приведено подробное обоснование выбранных диапазонов концентраций с точки зрения морфологии получаемых пленок и их защитной способности. Но в то же время, вопрос выбора оптимального времени обработки изделий кажется открытым. В тексте диссертационной работы и автореферата фигурируют разные промежутки времени 40...60 с, 60...90 с, 30...60 с. Этот вопрос особенно важен с учетом отмечаемого автором влияния на защитную способность формируемых покрытий перемешивания растворов. Даже погружение в пассивирующий раствор простых изделий и сложнопрофилированных изделий или изделий насыпью будет создавать различные гидродинамические условия процесса пассивации в такие, в общем-то, короткие промежутки времени.
2. В описании экспериментов по самозалечиванию покрытий нигде нет указаний на сопоставление зоны генерации в микрорентгеноспектральном анализе и рентгенфотоэлектронной спектроскопии с шириной царапины и размерами оттиска алмазной пирамидки. Например, исходя из сопоставления рисунков 3.32 (фотография царапины) и рисунка 3.34 (профилограмма царапины), на ширину 15-20 мкм приходится пять точек измерения методом микрорентгеноспектрального анализа. В этом случае при большой зоне генерации может быть высока вероятность существенной погрешности измерений. Зона генерации в рентгенфотоэлектронной спектроскопии может быть еще выше. Интересно было бы посмотреть распределение элементов по поверхности в местах дефектов.
3. Выбор метода оценки способности к самозалечиванию покрытий по изменению морфологии и химического состава в месте оттиска алмазной пирамидки видится

не вполне удачным в сравнении с оценкой по царапине. Это связано, в первую очередь, с вышеуказанными проблемами локальной оценки химического состава поверхности методами микрорентгеноспектрального анализа и рентгенфотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, неясны причины возникновения коррозионных поражений именно в месте оттиска, поскольку, например, на рисунке 3.42 такие поражения присутствуют и на остальной поверхности образца.

4. Из описания метода испытаний покрытий на износостойкость неясно, каким образом обеспечивалась плоскопараллельность образца и истирающего фетрового диска.
5. В диссертационной работе и автореферате указано, что по теме диссертации опубликованы 11 статей, из них 5 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus, 1 статья в журнале, входящем в текущий перечень ВАК; 5 статей в изданиях, индексируемых в РИНЦ. Однако часть из 5 статей, индексируемых в РИНЦ, является русскоязычными версиями приведенных переводных статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus.

Однако указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Е.А. Желудковой.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

По актуальности, новизне, достоверности результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертационная работа Е.А. Желудковой соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», учрежденным приказом ректора № 103 ОД от 14.09.2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Результаты работы могут быть использованы для защиты от коррозии оцинкованных изделий взамен высокотоксичных процессов хроматирования как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионного слоя под лакокрасочные покрытия. В частности, результаты работы могут быть использованы на предприятиях: ПАО «НЛМК», ПАО «КАМАЗ», АО «Хабаровский судостроительный

завод», Национальный центр вертолетостроения им. М.Л. Миля и Н.И. Камова, ООО «Курганский автобусный завод» и др.

Считаю, что **Желудкова Екатерина Александровна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией Строения поверхностных слоев Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, к.х.н. (05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии)

09.01.2024г.

/ Поляков Николай Анатольевич/

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

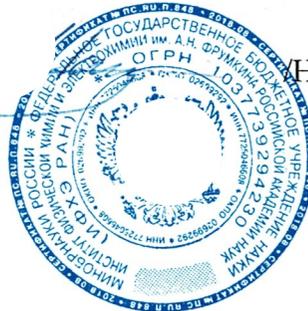
Тел.: +7-916-233-96-59

E-mail: grottopna@mail.ru

Подпись к.х.н. Н.А. Полякова заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

«09» января 2024 г.



Н.А. Шапагина/