



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «АнГТУ»

Доктор технических наук,

профессор

А.В. Бадеников

«*Бадеников*» 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ангарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АнГТУ») 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

Актуальность темы диссертации

Покрытие стальных деталей цинком является наиболее эффективным методом защиты их поверхности от коррозии и находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Цинковые покрытия обладают высокой защитной способностью по отношению к стали и обеспечивают электрохимический характер ее защиты от коррозии во влажной атмосфере. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий широко применяется пассивирование их в растворах на основе соединений шестивалентного хрома. Постоянно возрастающие экологические требования по сокращению использования в производстве соединений шестивалентного хрома стимулирует развитие бесхроматных методов пассивации цинковых покрытий. Перспективной альтернативой хроматным покрытиям могут быть конверсионные пассивирующие покрытия, формирующиеся в растворах на основе соединений редкоземельных металлов (церия, лантана) или на основе соединений кремния, экологически существенно менее опасных по сравнению с шестивалентным хромом. Именно в этом направлении выполнена диссертация Желудковой Е.А. Актуальность данного исследования хорошо обоснована во введении к работе и особенно четко прослеживается при знакомстве с заключением к литературному обзору.

Структура и объем диссертации

Диссертация Желудковой Е.А. имеет традиционную структуру: введение, обзор литературы, методика экспериментов, обсуждение собственных результатов, заключение, список сокращений, список литературы и приложения. Общий объем работы: 184 страницы, включая 86 рисунков, 36 таблиц, библиографию из 189 наименований и 2 приложения.

Анализ работы по главам

Во введении обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту и другие сведения общего характера.

В первой главе представлен подробный обзор литературы, в котором представлены современные тенденции развития технологии пассивации цинковых покрытий, приведены данные о наиболее перспективных технологиях получения экологически рациональных бесхроматных пассивирующих покрытий на оцинкованной стали, сопоставимых по коррозионной стойкости и защитной способности с хроматными слоями. Проведен анализ составов известных растворов для формирования конверсионных бесхроматных покрытий и целенаправленное систематическое исследование по возможности замены хроматного метода пассивации на другие более экологически безопасные. Для пассивации цинковой поверхности автором изучено использование церий-, церий-лантан- и кремнийсодержащих растворов, содержащих в качестве окислителя пероксид водорода. Рассмотрена способность конверсионных покрытий на поверхности оцинкованной стали к «самозалечиванию», а также методы исследования процесса «самозалечивания». Приведены сведения о токсичности различных металлов на организм человека, а также значения предельно допустимых концентраций и классов опасности возможных загрязнителей растворов пассивации.

Во второй главе описана методика исследований и использованное оборудование. Желудковой Е.А. выполнены всесторонние исследования наносимых пассивирующих пленок с использованием современных приборов и методов. Проведенные эксперименты включают: изучение состава поверхностных пленок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке OMICRON ESCA+ XPS и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro C; определение толщины полученных пленок эллипсометрическим методом на

эллипсомере SENresearch 4.0; коррозионные испытания в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117 и ГОСТ 9.401-2018; поляризационные измерения на потенциостате Autolab PGT302N; испытания термостойкости в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ с последующим определением защитной способности покрытий по ГОСТ 9.302-88; исследование пористости в пассивирующих покрытиях на конфокальном лазерном микроскопе LEXT - OSL 4100 и стойкости покрытий к истиранию на модифицированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135; стабильности применяемых растворов пассивации; адгезию получаемых пленок к ЛКП на цифровом адгезиометре PosiTest AT и по ГОСТ 9.032-74; импедансометрические исследования с помощью потенциоста IPC-Pro MF с блоком FRA-2.

Такой огромный объем экспериментальной работы позволяет судить о высокой надежности и достоверности полученных научных результатов. Особо следует отметить разработку комплексной методики оценки способности пассивирующих пленок к «самозалечиванию» при нанесении на поверхности механических дефектов, что особенно важно для реальных условий эксплуатации деталей.

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

Показано, что использование церий-лантан- и кремнийсодержащих пассивирующих растворов позволяет получать пленки по коррозионной стойкости и защитной способности превосходящие некоторые виды пассивирующих пленок при хроматном методе. При этом установлено, что оптимальное соотношение концентраций ионов церия и лантана в растворе равно 2:1, а их суммарная концентрация составляет 3 г/л. Таким образом, получены четкие количественные характеристики растворов пассивации. Разработана новая комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию. 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 сахаринном в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в 6 раз. Установлено, что церий-, и церий-лантансодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию. Обнаружено, что включение ионов лантана в церийсодержащее покрытие приводит к увеличению его термостойкости. Разработанные церийсодержащие, церий-лантансодержащие и

кремнийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°C продолжительностью 1 час без ухудшения защитных характеристик. Выявлены эффективные стабилизаторы пероксида водорода, которые увеличивают стабильность пассивирующих растворов, не снижая защитной способности образующихся пленок. При этом также определены количественные данные внесения стабилизаторов для разных видов исследованных растворов. Надежно показано, что получаемые покрытия могут служить в качестве основы для нанесения ЛКП. Установлено, что наибольшей стойкостью к истиранию и прочностью сцепления с ЛКП обладает кремнийсодержащее покрытие. Разработанные церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП требованиям ГОСТ 9.401-2018.

Список литературы включает 189 наименований, в том числе содержит стандарты по методам исследования покрытий.

В приложениях представлены полученные патенты РФ и акты проведения промышленных испытаний разработанных растворов на двух предприятиях.

Научная новизна работы обусловлена тем, что 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 редкоземельных металлов в растворе, равной 3 г/л. Показано, что увеличение защитной способности происходит вследствие снижения количества и диаметра пор в покрытиях.

Впервые обнаружено, что в процессе самозалечивания во вновь сформировавшихся на поврежденных участках церий-лантансодержащих покрытиях возрастает доля соединений Ce^{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-лантансодержащих покрытий.

Результаты работы показывают возможности и перспективы защиты оцинкованных деталей от коррозии с использованием разработанных пассивирующих растворов вместо высокотоксичных хроматных методов.

Теоретическая и практическая значимость заключается в том, что разработаны технологические процессы нанесения защитных кремний- и церий-лантансодержащих покрытий на оцинкованные поверхности, способные

заменить высокотоксичные процессы хромирования. Разработанные покрытия могут быть использованы как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия.

Разработана новая комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию.

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 сахаринатом в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс в 2,5 раза и стабильность раствора в 6 раз.

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. Полученные научные и практические результаты подробно представлены в научной печати. Наличие в арсенале опубликованных работ трех патентов РФ дополнительно подтверждает научную новизну и практическую ценность работы. Материал апробирован на 25 научно-практических конференциях различного уровня. По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 1 монография, 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, 7 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

Выводы и рекомендации по работе

Результаты работы могут быть использованы для защиты от коррозии оцинкованных изделий взамен высокотоксичных технологий хромирования как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионного слоя под ЛКП. Могут быть использованы в автомобиле-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и других отраслях промышленности. Показана перспективность технологий пассивации оцинкованных изделий в растворах на основе соединений кремния или редкоземельных металлов. В

дальнейшем рекомендуется развивать тему в направлении бесхроматной пассивации стальных, алюминиевых и магниевых поверхностей.

Вопросы и замечания по работе

Диссертация написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена с предоставлением необходимых рисунков и таблиц. Знакомство с материалом работы не дает поводов для принципиальной критики изложенных в ней результатов. Тем не менее, ряд вопросов и небольших замечаний необходимо высказать.

Автор в основном дает подробные объяснения наблюдаемых в экспериментах фактов и эффектов. Однако некоторые вопросы не получили должной интерпретации.

1. В работе не получили объяснения экстремальные зависимости защитной способности покрытий от продолжительности пассивации (стр. 112, 113). Почему при увеличении времени пассивации более 1-2 мин резко снижается защитная способность?

2. Есть ли у автора рабочая гипотеза, объясняющая влияние органических добавок в растворе пассивации на защитную способность покрытия? Почему лимонная кислота (стр. 108, рис. 1.12) проявляет наибольший эффект? Аналогичный вопрос можно задать по рис. 1.13, стр. 109.

3. Как можно объяснить особо экстремальный характер влияния концентрации ОЭДФ, представленный на рис. 1.15 (стр. 111)?

4. Работа также имеет заметное число опечаток и пунктуационных ошибок, не затрудняющих, тем не менее, понимание результатов.

Указанные замечания не снижают ценности полученных научных и практических результатов данной диссертационной работы.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

Диссертация Желудковой Екатерины Александровны на соискание ученой степени кандидата технических наук представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Все положения и выводы диссертации опубликованы в изданиях, включенных в международные базы цитирования Scopus и WoS, а также в журнале, рекомендованном ВАК РФ и доложены на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.


Представленная к защите диссертационная работа Желудковой Е.А. «Разработка процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали» 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 №103ОД от 14.09.2023 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 Желудковой Екатерины Александровны рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры «Технология электрохимических производств» ФГБОУ ВО «АнГТУ», протокол № 01/24 от 10 января 2024 г.

Кандидат технических наук (05.17.08 – Процессы и аппараты химической технологии) доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств» ФГБОУ ВО «АнГТУ»

10 января 2024 г.



Сосновская Нина Геннадьевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ангарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АнГТУ»). Российская Федерация, 665835, Иркутская область, г. Ангарск, квартал 85а, д.5, Телефон: +7 (3955) 67-18-32, e-mail: info@angtu.ru

