

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Закировой Лилии Ильдусовны «Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Актуальность темы диссертационной работы

Проблема достижения технологического суверенитета и обеспечения экологической безопасности в авиационной и оборонной промышленности актуализирует задачу поиска полноценной замены кадмиевым покрытиям. Последние, демонстрируя высокую коррозионную стойкость в хлорид-ионсодержащих средах за счет сочетания барьерного и протекторного механизмов защиты, отличаются выраженной токсичностью. Несмотря на многолетние исследования в области цинковых, никелевых и композиционных покрытий, разработать эквивалентный аналог до настоящего времени не удавалось. Диссертационная работа Л.И. Закировой, посвященная созданию малотоксичного гальванотермического покрытия системы цинк-олово с коррозионной стойкостью, сопоставимой с кадмиевыми аналогами, обладает высокой научно-технической актуальностью и практической значимостью для развития отечественного машиностроения.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертационной работы

В работе Закировой Л.И. получен ряд новых научных и теоретических результатов.

Экспериментально обоснован двухступенчатый режим диффузионного отжига (150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч), обеспечивающий пространственно-временное разделение структурообразующих процессов: на первой ступени (при температуре ниже эвтектической системы Zn-Sn) происходит структурное упрочнение и инициирование межфазной диффузии без нарушения исходной слоистой морфологии; на второй ступени (при температуре выше эвтектической) целенаправленно формируется диффузионная зона на границе «покрытие-стальная основа» толщиной ~2 мкм и образуется объемная эвтектическая матрица с

выделениями кристаллов заэвтектического состава, что принципиально отличает разработанную систему от известных аналогов.

Установлен механизм электрохимической защиты, основанный на протекторном действии покрытия и регулируемой кинетике коррозионного разрушения: продукты коррозии цинка, входящего в состав эвтектики, блокируют капиллярно-пористые каналы, уплотняя покрытие в объеме и формируя пассивирующий барьерный слой, что предотвращает деструкцию защитного слоя и обеспечивает максимальный эксплуатационный ресурс.

Выявлена закономерность, определяющая взаимосвязь параметров термообработки, формирования гетерогенной многофазной структуры (эвтектика + твердые растворы на основе цинка и олова) и сопротивления коррозионному разрушению стальных образцов в агрессивных средах.

Полученные результаты развивают фундаментальные представления о кинетике межфазной диффузии в многокомпонентных металлических системах и механизмах пассивации защитных покрытий. Установленные структурно-фазовые закономерности формирования покрытий при ступенчатой термообработке и их влияние на электрохимические характеристики создают теоретическую базу для разработки новых малотоксичных гальванотермических систем. Разработанный подход к управлению фазовым составом и морфологией покрытий через контроль термодинамических и кинетических параметров обработки может быть использован при создании перспективных материалов для достижения технологического суверенитета в критически важных отраслях машиностроения.

Практическая значимость полученных результатов

Предложено и экспериментально обосновано применение гальванотермического покрытия системы цинк–олово в качестве экологически безопасной альтернативы кадмиевым покрытиям для защиты деталей из стали 30ХГСА в хлорид-ионсодержащих средах. По комплексу эксплуатационных характеристик – коррозионной стойкости, сопротивлению водородному охрупчиванию, износостойкости в условиях контактного взаимодействия и стабильности момента страгивания резьбовых соединений – разработанное покрытие сопоставимо с традиционным кадмиевым аналогом при равной толщине.

Разработана и оптимизирована технологическая цепочка формирования покрытия, включающая стадии механической подготовки, химического обезжиривания, активации в ингибированном растворе соляной кислоты,

последовательного электроосаждения цинка и олова, двухступенчатого диффузионного отжига и хроматной пассивации. Технология обеспечивает воспроизводимое формирование многофазной структуры с заданными электрохимическими и триботехническими свойствами.

Экспериментально подтверждено, что покрытие марки Ц4.О4.Ц2.т.хр, сформированное при регламентированном режиме термообработки (150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч), обладает высокими защитными свойствами: ресурс в камере нейтрального соляного тумана (НСТ) превышает 26 000 ч, в том числе 19 000 ч при наличии искусственного дефекта (надреза) до основного металла. Установлен протекторный механизм защиты.

Основные технологические решения защищены патентом Российской Федерации на изобретение № 2606364, что гарантирует правовую охрану разработанной методики.

На основе проведенных исследований составлена технологическая рекомендация ТР 1.2.2449-2015 «Нанесение гальванотермического покрытия на детали из углеродистых и легированных сталей», которая успешно внедрена в производственные процессы ПАО «Туполев» и АО «ОДК-Климов» (акты внедрения № 693-19-26 от 16.07.2019 и № 846-21-28 от 13.10.2019). Реализация разработок способствует повышению надежности авиационной и оборонной техники, снижению экологической нагрузки на производства и вносит существенный вклад в обеспечение технологического суверенитета Российской Федерации в области функциональных защитных покрытий.

Структура работы

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, включает введение, пять глав, основные выводы и библиографический список из 103 источников. Структура работы логична, последовательна и соответствует стандартам оформления диссертационных исследований по техническим специальностям.

Глава 1. Литературный обзор. Содержит критический анализ современного состояния проблемы антикоррозионной защиты конструкционных сталей, выполнена сравнительная оценка известных защитных систем (цинк-никелевых, оловянно-цинковых и др.). На основе выявленных технологических ограничений сформулированы научное обоснование, цель и задачи исследования.

Глава 2. Материалы и методика исследований. Подробно описаны методологическая база и комплекс аттестованных методик испытаний (коррозионных, механических, электрохимических, структурно-фазовых), применение которых обеспечивает воспроизводимость результатов и высокую статистическую достоверность экспериментальных данных.

Глава 3. Отработка технологических режимов формирования покрытий. Представлены результаты систематического исследования и оптимизации стадий подготовки поверхности (электрохимическое обезжиривание, активация), подбора состава электролитов и оценки адгезионной прочности. Особую научно-техническую ценность имеют данные по кинетике химического растворения цинка в электролитах оловянирования, позволившие минимизировать травление подслоя на промежуточных операциях.

Глава 4. Коррозионные и электрохимические исследования. Является центральной частью работы. На представительном массиве экспериментальных данных установлена количественная взаимосвязь между параметрами диффузионного отжига, фазово-структурным состоянием и коррозионной стойкостью гальванотермического покрытия. Ключевым результатом главы является достижение высокого ресурса в камере нейтрального соляного тумана (более 26 000 ч), обеспеченного реализацией двухступенчатого режима термообработки (150 °С, 2 ч + 210 °С, 4 ч).

Глава 5. Влияние технологии нанесения на физико-механические характеристики. Экспериментально подтверждено, что разработанная технологическая цепочка не вызывает водородного охрупчивания и замедленного хрупкого разрушения (ЗХР) стали 30ХГСА, сохраняет исходный комплекс прочностных свойств материала и обеспечивает стабильные триботехнические показатели, соответствующие требованиям авиационного стандарта.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса аттестованных физико-химических и электрохимических методов исследования, включая растровую электронную микроскопию (РЭМ), микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), методы потенциодинамической поляризации в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения. Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена с применением методов математической

статистики, обеспечивающих определение доверительных интервалов и оценку воспроизводимости результатов.

Основные положения и результаты диссертационного исследования опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК при Минобрнауки России, а также в журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Scopus и Web of Science, что подтверждает соответствие работы современным требованиям научной коммуникации и способствует интеграции отечественных разработок в мировую науку. Материалы исследования были представлены и обсуждены на всероссийских и международных научно-технических конференциях, что свидетельствует о признании результатов научным сообществом и их значимости для решения задач достижения технологического суверенитета в области функциональных защитных покрытий.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

При общей положительной оценке работы имеется ряд замечаний и вопросов, требующих пояснений:

1. В разделе 3.6.3 адгезионная прочность ГТП (1537,6 МПа) рассчитана по модели Бенджамина–Вивера. Ее применение к пластичным цинк-оловянным покрытиям требует обоснования, поскольку модель разработана для хрупких пленок с четко фиксируемым адгезионным отслоением. При скретч-тестировании мягких покрытий в диапазоне 0,05–8 кг происходит преимущественно пластическое деформирование без признаков разрушения, что исключает корректное определение критической нагрузки. Соискателю необходимо прокомментировать применимость выбранной методики к исследуемой системе.

2. В разделе 4.5.1 коэффициенты диффузии рассчитаны по уравнению $D = \frac{1}{4\tau \cdot \operatorname{tg} \alpha}$, основанному на линейной аппроксимации зависимости $\lg C = f(x^2)$ - аналитическом решении второго закона Фика для полубесконечного твердого тела. Однако при режиме ТО 210 °С, 240 мин температура превышает точку эвтектики системы Sn–Zn (198,5 °С), что сопровождается появлением жидкой фазы в объеме покрытия. Применение к данным условиям модели твердофазной диффузии физически некорректно, поскольку коэффициенты массопереноса в расплавах на 3–4 порядка превышают значения для твердых растворов. Вероятно, этим обусловлено аномальное возрастание D_{Fe} с $0,039 \cdot 10^{-10}$ до $0,477 \cdot 10^{-10}$ см²/с при монотонном снижении D_{Zn} и D_{Sn} до $\sim 0,005 \cdot 10^{-10}$ см²/с в том же интервале. Соискателю

рекомендуется либо ограничить область применимости расчетной модели твердофазной стадией, либо представить обоснование корректности единого кинетического подхода для условий с участием жидкой фазы.

3. В разделах 4.5 и 4.5.1 формирование диффузионного интерметаллидного слоя системы Fe–Zn–Sn толщиной ~2 мкм на границе «покрытие–стальная подложка» обосновано исключительно данными микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Данный метод позволяет определить лишь локальный элементный состав, но не идентифицирует фазовый состав анализируемой области. В тексте диссертации упоминается проведение рентгенофазового анализа, однако соответствующие дифрактограммы с индексацией рефлексов и расчетными параметрами кристаллических решеток не приведены. Кроме того, вывод об образовании «твердых растворов внедрения» в системе Zn–Sn (со ссылкой на [75, 97]) вступает в противоречие с диаграммой состояния Sn–Zn, согласно которой данные элементы характеризуются ограниченной взаимной растворимостью и формируют эвтектическую смесь, а не твердые растворы внедрения вследствие значительной разницы атомных радиусов. В отсутствие прямого рентгеноструктурного подтверждения утверждение о формировании конкретных интерметаллидных фаз в переходной зоне носит гипотетический характер и требует дополнительной экспериментальной верификации с применением методов РФА и электронной дифракции.

4. В разделе 4.3 при описании механизма формирования структуры ГТП в ходе второй ступени ТО (210 °С) автор, указывает, что «кристаллизация начинается с переохлаждения не менее 100 °С и пересыщения жидкости оловом и цинком, с последующим спинодальным распадом пересыщенного жидкого раствора». Данное утверждение требует пояснения: спинодальный распад представляет собой механизм фазового расслоения в неустойчивом состоянии твердого пересыщенного раствора и принципиально отличается от кристаллизации из жидкости. Следует уточнить физический механизм формирования структуры и привести его обозначение в соответствии с принятой терминологией.

5. Пункт 2 «Научной новизны» декларирует «управляемое коррозионное поведение: продукты коррозии цинка в составе эвтектики уплотняют покрытие в глубине». По результатам ЭДА поверхности ГТП Ц4.О4.Ц2.т.хр после 26000 ч КСТ (раздел 4.3) содержание кислорода составляет 45–73 % (по массе), цинка — 68 %, олова — 3 %, что свидетельствует о значительном окислении цинка в виде Zn(OH)₂

и ZnO. Данный механизм принципиально важен для научной новизны работы, однако остается на уровне качественного описания. Для его обоснования необходима оценка молярных объемов продуктов коррозии $Zn(OH)_2$ и ZnO в сравнении с молярным объемом металлического цинка ($V_m = 9,2 \text{ см}^3/\text{моль}$). Отношение объемов продукт/металл, аналогичное числу Пиллинга–Бедворта, позволило бы количественно обосновать «уплотнение» покрытия и связать его со структурными данными, полученными на рисунках 45 и 47.

6. В разделе 4.7 в качестве обоснования испытаний в климатической камере указано, что «олово при температуре ниже $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$ может переходить из β в α -модификацию, т. е. становится серым и хрупким». Вместе с тем в открытой литературе хорошо установлено, что $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение олова («оловянная чума») практически полностью подавляется в сплавах с содержанием Zn уже от 0,5 % (по массе) вследствие стабилизации β -фазы. В составе ГТП после двухступенчатой ТО олово присутствует исключительно в виде сплавов Sn–Zn эвтектического и заэвтектического составов, что практически полностью исключает аллотропное превращение при $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Постановка раздела 4.7 создает впечатление, что риск «оловянной чумы» был реальным для ГТП, хотя он заведомо несущественен. Следовало бы сформулировать цель этих испытаний корректнее, например: проверка механической целостности и защитных свойств покрытия при циклическом термоударе (от $+100$ до $-40 \text{ }^\circ\text{C}$) как эксплуатационного воздействия.

7. В пункте 1 «Научной новизны» утверждается, что двухступенчатый режим ТО $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч + $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 ч «принципиально отличает разработанное покрытие от аналогов», а ЗС является «рекордной». Вместе с тем при сопоставлении систем в таблице 23 кадмиевое покрытие Кд9.фос.окс.нхр демонстрирует ЗС 26000 ч — тот же показатель, что и ГТП Ц4.О4.Ц2.т.хр. Утверждение о «рекордной» ЗС справедливо лишь для покрытий-заменителей кадмия, но не для всей совокупности антикоррозионных покрытий. Кроме того, в таблице 23 присутствует покрытие Ц2.О1.Ц2.О1.хр с ТО при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, обеспечивающее ЗС 15000 ч, — принципиальное преимущество двухступенчатого режима перед этим вариантом в тексте количественно обосновано недостаточно. Соискателю целесообразно четко разграничить, что именно является новым: режим ТО, достигнутый уровень ЗС для данного класса покрытий-заменителей кадмия или формируемая гетерофазная структура, — и подкрепить каждое из этих утверждений ссылочным анализом приоритетных работ.

Указанные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер и не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям ВАК

Диссертационная работа Закировой Лилии Ильдусовны выполнена на высоком экспериментальном уровне, содержит новые научные данные, имеющие важное значение для материаловедения и гальванотехники. Объем публикаций (17 работ, включая 8 в перечне ВАК, 2 в Scopus/Web of Science, 1 патент) и апробация на представительных конференциях полностью соответствуют критериям кандидатских диссертаций.

Диссертационная работа Закировой Лилии Ильдусовны «Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Закирова Лилия Ильдусовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение (технические науки).

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, профессор,
декан факультета промышленных технологий,
электроэнергетики и транспорта _____
«29» мая 2026 г.

Киреев Сергей Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет»

Адрес организации: 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40.

Телефон: 8(905)367-43-80

Электронная почта: Dean_FPTET@pnzgu.ru

Я, Киреев Сергей Юрьевич, даю свое согласие на обработку персональных данных, размещение этих сведений на официальном сайте.

Подпись Киреева С.Ю. удостоверяю

