

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

Актуальность темы диссертационной работы

Необходимость отказа от использования кадмия в гальванических производствах авиационной и оборонной промышленности в России предписывается рядом экологических норм. Кадмиевые покрытия, обладая уникальным сочетанием высокой коррозионной стойкости, фрикционных свойств и адгезии, в настоящее время не имеют прямых аналогов по защитной способности в хлоридсодержащих средах. Однако высокая токсичность кадмиевых стоков требует разработки и внедрения альтернативных покрытий.

Диссертационная работа Закировой Л.И. направлена на решение этой важной научно-прикладной задачи. В отличие от большинства предыдущих попыток создания эффективных покрытий (например, Zn+Sn иммерсионное), автор предлагает оригинальный подход, основанный на создании многослойного гальванотермического покрытия системы цинк-олово с применением двухступенчатой термической обработки.

Представленная работа является актуальной для двигателестроения и авиастроения, так как результаты могут быть непосредственно использованы для защиты высоконагруженного крепежа и деталей из стали типа 30ХГСА, эксплуатирующихся в условиях атмосферной коррозии, в том числе в морском климате.

Научная новизна диссертационной работы

Можно выделить следующие новые результаты:

- Двухступенчатую ТО: в литературе обычно предлагают либо низкотемпературный отжиг (сохранение слоев), либо высокотемпературный (смещение). Автор впервые обосновывает совмещение этих режимов, причем с конкретными параметрами (150°C – зарождение каркаса твердых растворов, затем 210°C – контролируемое жидкофазное спекание). Это целенаправленное управление фазовым составом.

- Выявлен механизм защитного действия, заключающийся в анодном характере защиты и управляемом коррозионном поведении.

- Диффузионный слой как тройная система Fe-Zn-Sn: ранее считалось, что олово – инертный компонент в таких покрытиях. Автор доказал, что при длительной выдержке (4 ч при 210°C) формируется тройной оксидно-интерметаллидный слой, который повышает адгезию в несколько раз (расчетная адгезионная прочность ~1538 МПа).

- Поведение в топливе и климатической площадке: новизна подтверждена испытаниями в реальных средах – топливо ТС-1 (нулевое изменение массы) и циклические нагрузки от минус 40 до плюс 100°C, что критически важно для авиации, где олово может претерпевать $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход.

Теоретическая значимость диссертационной работы

Определены тенденции формирования структуры покрытий в зависимости от количества и толщин слоев цинка и олова и последующей ТО. Установлены закономерности формирования диффузионного слоя в зависимости от режима ТО.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая ценность работы Закировой Л.И.:

- Готовая технология: разработана полная технологическая карта (стр. 67), включающая нестандартную операцию «осветление в азотной кислоте» перед оловянированием для активации цинка.

- Ресурсные испытания: в КСТ более 26 000 ч (3 года), в Москве на открытой площадке – более 7,5 лет без коррозии основы. Это позволяет закладывать ресурс изделий с таким покрытием на 15-20 лет.

- Механическая совместимость: доказано, что покрытие не охрупчивает сталь 30ХГСА (σ_B осталась на уровне 1437 МПа, пластичность даже выросла по ψ до 56%).

- Экономическая эффективность: олово дороже цинка, но дешевле кадмия и, главное, утилизация отходов производства (содержащих Sn) не требует затрат на спецполигоны, как для кадмия. Это снижает стоимость жизненного цикла детали.

Структура работы

Диссертация, изложена на 130 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов и имеет 60 рисунков, 39 таблиц.

Глава 1 содержит анализ литературных данных, на основе которого автор обосновывает выбор системы Zn-Sn и необходимость многослойного осаждения.

Глава 2 демонстрирует высокий методический уровень работы: приведены подробные описания методик (КСТ, электрохимические исследования, скретч-тест, анализ состава газов). Лаборатория, где выполнялись работы оснащена аттестованным оборудованием, что обеспечивает высокую достоверность результатов.

Глава 3 представляет собой подробную технологическую проработку технологий нанесения покрытий. Особого внимания заслуживают разделы, посвященные выбору электролита с оценкой скорости растворения цинка и расчету суммарной рассеивающей способности (47,5%).

Глава 4 является ключевой и содержит основные экспериментальные результаты. Автор наглядно демонстрирует эволюцию структуры покрытия в зависимости от времени и температуры отжига, приводя убедительные доказательства преимущества именно двухступенчатого режима.

Глава 5 посвящена прикладным свойствам: показано отсутствие водородного охрупчивания (образцы выдержали 840 ч нагрузки $0,8 \sigma_B$), дана сравнительная оценка коэффициента трения ($<0,5$) и момента страгивания резьбовых соединений.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных данных основывается на применении современных физико-химических методов исследования, поверенных приборов, воспроизводимости экспериментальных данных, отсутствии противоречий с известными данными и подтверждается публикациями основных положений диссертации в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы данных. Содержание диссертационной работы Закировой Л.И. соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение, по направлениям исследований, а именно:

п.2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах.

п.10. Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации.

п.11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В методической части не указаны марки и модели приборов, с помощью которых проводили измерения толщины, микротвердости, шероховатости, структуры и химического состава покрытий, рН растворов, поляризационные исследования.

2. В п. 3.2.1 автор проводит сравнение различных способов химического и электрохимического обезжиривания поверхности образцов и на С. 54 делает вывод, что «после обезжиривания во всех исследованных растворах и режимах обезжиривания (строки 1-7, таблица 6) поверхность стальных образцов полностью смачивается водой, разрыва водяной плёнки не наблюдается в течение 30 с, что свидетельствует о качественном обезжиривании поверхности». Но далее на С. 56 делается выбор в пользу электрохимического

обезжиривания на катоде, хотя применение этого способа приводит к дополнительному наводороживанию стали.

3. П.п. 3.3 и 3.4 посвящены выбору электролитов для осаждения цинкового и оловянного слоев покрытия, однако составы выбранных электролитов в работе отсутствуют, есть лишь общая характеристика – аммонийный и станнатный.

4. На С. 58 формула 10 для расчета выхода по току ошибочно названа законом Фарадея. При этом не представляется возможным оценить, с какой точностью определялся выход по току, поскольку в работе отсутствуют сведения о приборах для измерения силы тока при электролизе.

5. Представляется странной возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока при электроосаждении олова из пиррофосфатного электролита комнатной температуры (табл. 9, С. 59). Какова причина этого явления?

6. На С. 60 автор приводит методику определения скорости растворения цинкового покрытия по убыли массы образцов после погружения в различные электролиты оловянирования. Однако при таком подходе не учитывается масса олова, осаждающегося на поверхности в результате протекания контактного обмена с цинком. Поэтому значения скорости растворения цинка, приведенные в табл. 10, представляются заниженными.

7. В п. 3.8 автор вводит не вполне корректное понятие «суммарной рассеивающей способности электролитов». Учитывая, что рассеивающая способность кислого электролита цинкования меньше рассеивающей способности станнатного электролита было бы более полезно сравнить соотношение количества соосажденных металлов на разных участках разборного катода.

8. В п. 3.9 автор приводит технологическую схему нанесения гальванотермического покрытия системы цинк-олово. В указанной технологической схеме отсутствуют технологические операции улавливания цинка, олова, хрома.

9. На С. 89 приведены электродные потенциалы цинка и олова относительно хлоридсеребряного электрода, обозначенные как E° . Однако обычно такое обозначение используют для стандартных потенциалов реакций, приведенных по водородной шкале.

10. На С. 90 значения в 4 колонке табл. 25 автор сначала называет плотностью тока обмена, а затем – плотностью тока коррозии $i_{кор}$. Однако ток обмена характеризует скорость обменного процесса на электроде в состоянии равновесия. Здесь же имеет место коррозионный процесс, т.е. система отклонена от равновесия.

11. В тексте имеются опечатки и неудачные выражения, например: «Окисление компенсируется уменьшением содержания кислорода, растворенного в растворе. То восстановление содержания растворенного кислорода может быть достигнуто с помощью реакции (8) $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 4OH^-$ » (последний абзац на С. 95). На С. 84, рис. 46 ионы трехвалентного хрома обозначены Cr^{3-} . В списке использованных источников в ряде работ [21, 25, 38, 51, 52, 53, 62] отсутствуют авторы, в книге [77] неправильно указано количество страниц.

Приведенные выше замечания и вопросы не являются критичными, не уменьшают ценность рассматриваемой работы, ее практическую и научную значимость и не снижают положительную оценку диссертации в целом, выполненной на высоком уровне. Поставленные автором задачи решены полностью и цель достигнута.

Заключение о соответствии диссертации требованиям ВАК

Диссертационная работа Закировой Лилии Ильдусовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научно-технической задачи – создание экологически безопасного высокоэффективного покрытия для замены кадмиевых покрытий на углеродистых сталях.

Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Закирова Лилия Ильдусовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17. Материаловедение.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры технологии керамики и
электрохимических производств, федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный химико-
технологический университет»

153000, г. Иваново, проспект Шереметевский, 7
+7 961 246 77 97
ruslanfelix@yandex.ru

Я, Шеханов Руслан Феликсович, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Шеханов Руслан Феликсович/

08.06.2026

