

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Московский
автомобильно – дорожный
государственный технический
университет (МАДИ)»

д.т.н., профессор

Ушаков Виктор

Васильевич

2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» на диссертационную работу Папилова Романа Валерьевича на тему: «Разработка процессов низкотемпературного кристаллического фосфатирования», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Актуальность диссертационной работы

Актуальность темы исследований связана с глобальным процессом перевода «традиционного» промышленного производства к высокотехнологичному и экологически безопасному, что продиктовано переходом современной экономики Российской Федерации к новому – шестому технологическому укладу. Этот процесс сопровождается ужесточением экономических и экологических норм, предъявляемых к технологиям нанесения гальванических и защитных покрытий, включая и технологии нанесения фосфатных покрытий.

В практике процессов кристаллического фосфатирования использование соединений никеля в растворах не позволяет осаждать удовлетворяющие техническим требованиям фосфатные покрытия при температурах близких к комнатным (20 – 30 °С), что влечет технологические и экономические проблемы при их эксплуатации (большие расходы на

энергоносители и высокая аварийность технологического оборудования).

Приоритетными направлениями совершенствования процессов фосфатирования являются улучшение защитных и функциональных свойств покрытий, снижение концентраций токсичных компонентов растворов – снижение экологической опасности, температуры и времени обработки, упрощение корректировки фосфатирующих составов путем подбора новых добавок и замены части компонентов на более функциональные.

Диссертационная работа Папирова Романа Валерьевича посвящена исследованиям замены соединений никеля на композицию соединений церия и гидроксилamina в процессах кристаллического фосфатирования и совершенствованию технологии нанесения фосфатных покрытий за счет снижения их температур, также в работе были разработаны растворы низкотемпературного кристаллического фосфатирования и отработаны режимы их корректировки, что позволяет считать данную диссертационную работу весьма актуальной.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем: Установлено, что введение ионов церия позволяет существенно снизить рабочие температуры растворов. Выявлено, что ионы церия в состав фосфатного покрытия не включаются, но оказывают влияние на структуру и фазовый состав покрытий. Введение в раствор ионов церия приводит к измельчению зерен кристаллов и снижению массы формирующихся фосфатных покрытий, а также возрастанию содержания фазы фосфофиллита в них по сравнению с покрытиями, сформированными в присутствии ионов никеля в растворе. Предложен возможный механизм влияния ионов церия на процесс формирования фосфатных покрытий. Научная новизна применённого подхода к совершенствованию процессов кристаллического фосфатирования подтверждается патентом на изобретение RU 2 633 427 C1 (опубликовано 12.10.2017 бюллетень № 29).

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке двух типов низкотемпературных процессов для осаждения кристаллических фосфатных покрытий: адгезионных фосфатных покрытий под порошковые и жидкие лакокрасочные материалы (ЛКМ) и противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание или пропитку полимерными ингибирующими композициями.

Достоверность представленных результатов диссертационной работы

Достоверность и обоснованность предоставленных экспериментальных результатов, сформулированных положений и выводов обусловлены критической обработкой и систематизацией литературных данных,

корректным использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также методик пробоподготовки и проведения экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов. Проведена работа по апробации полученных результатов на российских и международных научных конференциях соответствующего профиля. В ходе выполнения исследовательских задач данной диссертационной работы были использованы современные методы анализа и приборы, а соискатель сотрудничал с Центром коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, лабораторией физико-химических основ ингибирования коррозии металлов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Представленная к рассмотрению диссертационная работа по структуре построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Объем работы составляет 136 страниц, в том числе 43 рисунка и 11 таблиц. Библиографический список актуальных источников включает 143 наименования: научная и патентная литература, а также отраслевые стандарты.

Во введении характеризуется актуальность исследования, формулируются цель работы и исследовательские задачи, а также положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость работы, обосновывается выбор объектов исследования.

В главе 1 «Литературный обзор»

рассматриваются основы процесса кристаллического фосфатирования, а также основные концепции научных представлений о протекании стадий механизма этого процесса и влияния условий протекания (внешних факторов). Описаны разработанные к настоящему времени растворы кристаллического фосфатирования, приведены реакции протекающие на стальной поверхности и в объеме растворов, обозначены общие технологические требования, предъявляемые к кристаллическим фосфатным покрытиям. Особое внимание уделено описанию современных тенденций и перспектив в направлениях исследований посвященных совершенствованию процессов фосфатирования, повышения качества и защитных свойств фосфатных покрытий. В конце главы приведены выводы по обзору литературы.

Глава 2 «Методическая часть» посвящена описанию объектов и методов исследований, экспериментальных установок, способов приготовления растворов и получения фосфатных покрытий, методики исследования состава и поверхностных слоев покрытий. Физико-химические свойства фосфатных покрытий были изучены методами: РФА, РСА, РФС, РФЛА, СЭМ и конфокальная лазерная микроскопия. Соискателем использовались электрохимические методы, которые сводились к классическим поляризационным измерениям на потенциостате IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме и измерениям бестоковых потенциалов фосфатированных образцов на потенциостате IPC-Res.

В главе 3 «Экспериментальная часть» представлены результаты исследования и проведено их обсуждение. В первой части главы (3.1) описаны проведенные эксперименты по введению в состав растворов фосфатирования соединений церия, исключение ряда компонентов (нитрата никеля и нитрита натрия) из состава растворов и «отражение» изменения составов растворов фосфатирования на технологических свойствах (масса покрытия и защитная способность) осаждающихся фосфатных покрытий. Так введение сульфата четырехвалентного церия в растворы фосфатирования способствует существенному увеличению защитной способности полученных фосфатных покрытий и позволяет снизить рабочие температуры растворов. Дальнейшее снижение рабочих температур растворов было достигнуто за счет введения гидроксилamina. Также в данной части диссертационной работы было проведено исследование влияния концентраций указанных компонентов и изменения рабочих температур растворов на технологические свойства осаждающихся фосфатных покрытий, после чего были установлены оптимальные температурные условия и интервалы концентраций компонентов.

Следующая часть данной главы (3.2) посвящена выявлению причины влияния ионов церия (IV) на процесс фосфатирования и свойства (технологические свойства, морфология поверхности, химический состав, кристаллическая структура) осаждающихся фосфатных покрытий. Соискателем было установлено, что соединения четырехвалентного церия влияют на кинетическую составляющую процесса фосфатирования.

Далее в диссертационной работе (3.3) исследуется возможность совмещения стадии активации и нанесения покрытия в процессе фосфатирования. Практические результаты свидетельствуют о положительном эффекте совмещения стадий процесса, несмотря на снижении защитных характеристик и увеличении масс фосфатных покрытий. Совмещение стадий позволяет сократить стадийность процесса фосфатирования и способствует упрощению и эргономичности технологической линии, однако отсутствие экономической оценки стоимости в диссертационной работе не позволяет сделать заключение о целесообразности использования данного одностадийного процесса.

В следующих частях работы (3.4 и 3.5) соискателем были описаны результаты коррозионных испытаний и измерений адгезии, а также приведены расчеты концентраций компонентов для корректирующих концентратов. Исходя из полученных расчетных и практических данных, соискатель рекомендует разработанные процессы низкотемпературного кристаллического фосфатирования для практического применения. Выводы полностью отражают полученные результаты.

Результаты, представленные в диссертационной работе «Разработка процессов низкотемпературного кристаллического фосфатирования» представляют несомненную значимость для научных исследований и практических разработок с целью получения кристаллических фосфатных покрытий с высокой защитной способностью при пониженных температурах (30

°С) и могут быть рекомендованы для использования на предприятиях с участками подготовки стальных поверхностей для консервации и нанесения ЛКМ, а также в проектных организациях при разработке линий для окрашивания металлических изделий, что было подтверждено двумя актами об использовании результатов кандидатской диссертационной работы соискателя (приложение).

Основные результаты и положения диссертационной работы достаточно полно изложены в двух статьях в журналах, рекомендованных ВАК, также её результаты обсуждались на отечественных и международных конференциях (опубликовано 6 тезисов докладов), соискателем был получен патент на изобретение RU 2 633 427 C1 (опубликовано 12.10.2017 бюллетень № 29). Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе и автореферату Папирова Романа Валерьевича имеются следующие замечания:

1. При описании рисунка 1.1 (стр. 21) в тексте диссертации неясно изложен механизм совместного действия двух окислителей (кривая 4), а на схематической диаграмме коррозии железа не обозначены потенциалы коррозии ($E_{\text{ст}}^1$ и $E_{\text{ст}}^2$).

2. В разделе 2.12 (стр. 49) в качестве литературного источника [133] использована неактуальная нормативно-техническая документация: соискатель ссылается на межгосударственный стандарт ГОСТ 9.407-84, который в настоящее время утратил силу в РФ и был заменен с 1 марта 2016 года ГОСТ 9.407-15.

3. В разделах 2.2.1, 2.2.4, 2.2.6 соискателем приводятся литературные источники [122, 123] ограниченного распространения (ТУ 6-23-81-97, ТУ 6-23-74-97).

4. В разделе 2.2.2 (стр. 40) используется ссылка [128] на литературный источник нормативно-технической документации – межгосударственный стандарт ГОСТ 9.402-2004, однако, в ГОСТ 9.402-2004 не регламентирована методика определения нитратов в растворах фосфатирования.

5. В разделе 2.2.5 (стр. 42) в первом абзаце на странице допущена техническая ошибка (опечатка).

6. В диссертационной работе использованы зарубежные нормативные документы без сопоставления с нормативно-технической документацией РФ: ИСО 9223 (стр. 48, 104, 105), ASTM B117 (стр. 48, 49, 100, 104), ИСО 9227 (стр. 49, 100, 101), ASTM D3359-09 (стр. 47, 106).

7. В литературном обзоре приведено недостаточное количество научных источников об исследованиях и разработках композиций для фосфатирования содержащих соединения церия за последние годы, и остается неясным обоснование выбора соединений церия в качестве добавок в исследуемые растворы фосфатирования.

8. В диссертации на рисунке 3.29 (стр. 91) в отличие от рисунка 3.6 (стр. 59) на временной оси (t , сек) начальная точка отчета ($t = 0$) выбрана не корректно, при экспериментальном измерении бестоковых потенциалов стальной поверхности технически не возможно вести измерения с нулевого значения, по-видимому, данное замечание связано с технической ошибкой автора (опечатка).

9. При заключении по разделу 3.1 (стр. 75) соискателем приведены составы растворов фосфатирования, при этом не указаны режимы их эксплуатации: значения pH, длительность процесса фосфатирования, средние значения защитных способностей образующихся фосфатных покрытий и средние значения равновесных кислотностей растворов.

10. На странице 85 в тексте диссертационной работы при описании фотографий морфологии поверхности стальных образцов фосфатированных в никельсодержащем растворе указана неверная ссылка на рисунок 3.24 б (вместо 3.25 б).

11. При описании оценки результатов измерений адгезии окрашенных фосфатных покрытий (стр.106) по стандарту ASTM D 3359-09 автор ссылается на таблицу 3.3, которая отображена не в полном объеме: указаны только классы 0-3, кроме того при проведении оценки адгезии методом решетчатого надреза необходимо было использовать межгосударственный стандарт ГОСТ 31149-2014.

Несмотря на указанные замечания и вопросы, считаем, что они не умаляют достоинства работы и не затрагивают основные результаты, полученные автором.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: п.2 «Электрохимические, химические, физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии»; п.4 «4. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов»; п.6 «Структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов».

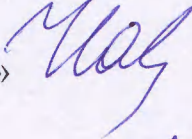
Заключение

Рассматриваемая диссертационная работа «Разработка процессов низкотемпературного кристаллического фосфатирования» представляет собой законченное исследование, является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача осаждения кристаллических фосфатных покрытий при пониженных температурах, удовлетворяющих технологическим требованиям к противокоррозионным и адгезионным покрытиям. В диссертационной работе определены условия для получения фосфатных покрытий с высокими защитными характеристиками, соблюдение которых позволяет проводить длительную эксплуатацию растворов фосфатирования, кроме того предложен возможный механизм влияния ионов церия на процесс формирования фосфатных покрытий.

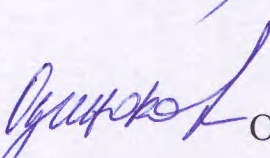
По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор – Папилов Роман Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 –Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв обсужден на заседании кафедры «Детали машин и теория механизмов» 30 августа 2018 года, протокол № 1.

Заведующий кафедрой
«Детали машин и теория механизмов»
Профессор,
доктор технических наук

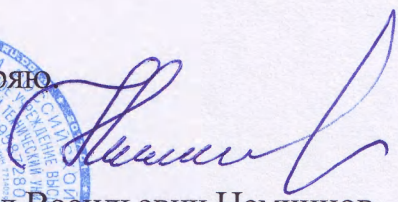
 Карелина Мария Юрьевна

Доцент кафедры
«Детали машин и теория механизмов»
Кандидат технических наук

 Одиноква Ирина Вячеславовна

Подпись М.Ю. Карелиной и И.В. Одиноквой удостоверяю

Ученый секретарь ученого совета ФГБОУ ВО «МАДИ»
Профессор, д.т.н.

 Михаил Васильевич Немчинов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет(МАДИ)» (ФГБОУ ВО «МАДИ») Адрес: 125319, Российская Федерация, Москва, Ленинградский проспект, д. 64.

E-mail: rector@madi.ru, info@madi.ru

Телефоны: +7 (499) 346-01-68 доб. 1371 ректорат

Телефоны: тел. +7 (499) 155-03-71 канцелярия

Факс: +7 (499) 151-89-65

Официальный сайт: <http://www.madi.ru>