

МИСИС
УНИВЕРСИТЕТФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049

Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05

http://www.misis.ru

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№ _____

На № _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСИС», доктор технических
наук, профессор

Филонов М.Р.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» на диссертационную работу Красикова Алексея Владимировича на тему «Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Актуальность темы диссертации

Традиционные гальванические покрытия, широко применяемые в судовом машиностроении, двигателестроении и приборостроении, имеют ряд ограничений, связанных с недостаточной износостойкостью и экологической опасностью используемых электролитов, в особенности при хромировании, а также сложностью обеспечения износостойкости деталей из силуминов.

Перспективным решением этих проблем является получение электрохимических композиционных покрытий (КЭП), которые за счет введения в их структуру армирующей фазы обладают повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению со стандартными гомогенными. Однако практическому применению этого класса покрытий препятствуют процессы седиментации частиц, необходимость контроля, электрофоретической подвижности и направления миграции, которые приводят к ограничениям по геометрии и габаритам покрываемых деталей, а в случае получения покрытий на силуминах –

НИИ «Курчатовский институт»
ЦНИИ КМ «Прометей»

ДОУ	Вх. №	1403/01-28/540	№	
	«03» 06 2016г.			
	Осн.	8	л.	
	Подп.	—	л.	подп.

травление оксида алюминия при анодировании, из-за чего невозможно получение толстослойных износостойких покрытий.

Устранение этих ограничений требует комплексного подхода, учета как технологических, так и структурных особенностей покрытий и материала, на который они наносятся. Для этого необходимо не только разработать КЭП разного фазового и химического состава, но создать принципиально новые подходы к технологиям их получения. Эти вопросы были решены в данной диссертации, что бесспорно определяет ее актуальность.

Научная новизна полученных результатов

Автором диссертационной работы предложено расширение представлений о КЭП и разделение их по принципу получения на классические, кристаллизационные и конверсионные. Проведено исследование влияние составов электролитов и технологических параметров на состав покрытий и установлены взаимосвязи условий получения с их микроструктурой и свойствами. Полученные соискателем результаты позволяют сформулировать следующие положения, обладающие существенной научной новизной:

1. Установлена взаимосвязь между кинетикой осаждения и микроструктурой исходных покрытий Ni-W. Показано, что рост покрытия происходит через формирование биметаллических кластеров типа Ni_xW_y , что предопределяет возможность формирования неравновесных твердых растворов, а сами кластеры участвуют в процессе восстановления вольфрама. Размер кристаллитов покрытия определяется торможением поверхностной диффузии атомов металлов адсорбированными соединениями вольфрама, включая интерметаллаты его восстановления, и кристаллографическим фактором.

2. Предложен новый метод получения композиционных электрохимических покрытий, основанный на кристаллизации неравновесных электроосажденных покрытий при термической обработке. Установлено, что при термообработке покрытий Ni-W и Co-W при 500 °C приводит кристаллизации твердого только нанокристаллического раствора без выделения интерметаллидов. Интерметаллидные фазы образуются только при температуре выше 600 °C, и обеспечивают твердость до 13,0 ГПа (Ni-W) и 13,6 ГПа (Co-W).

3. Создан способ повышения микротвердости кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P за счет легирования вольфрамом их матрицы, обеспечивающий микротвердость до 10,1 ГПа.

4. Разработаны способ получения покрытий с использованием вибрационного перемешивания электролита-суспензии для электроосаждения КЭП, позволяющие формировать равномерно армированные покрытия вопреки седиментации и электрофоретическим процессам за счет конвекционного механизма доставки частиц к катоду. Установлено влияние параметров вибрации на захват никелевой матрицей частиц SiC и алмаза различной дисперсности и предложен

оригинальный метод получения градиентных КЭП за счет изменения частоты колебаний мешалки в процессе осаждения.

5. Определено, что минимальное содержание соосажденных армирующих частиц в КЭП, ниже которого их внедрение оказывает слабое влияние на микротвердость покрытий, составляет 6–8 об. %. На примере системы никель-алмаз продемонстрировано влияние захваченных частиц на механические свойства матричного металла.

6. Выявлены причины, препятствующие формированию толстых защитных покрытий на силуминах и разработан метод получения КЭП конверсионного типа.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов

Достоверность результатов и сделанных выводов обеспечивается использованием современных взаимодополняющих методов исследования и сертифицированного оборудования, значительным объемом экспериментальных данных, а также их сопоставлением с научными результатами, в том числе, зарубежных исследователей.

Значимость для науки и производства

Предложенный механизм роста покрытий Ni-W через образование кластеров и участия этих кластеров в электрохимических реакциях является вкладом в электрохимическую кинетику и может быть использован в качестве объяснения роста и других электрохимических покрытий из сплавов металлов семейства железа с молибденом и вольфрамом. Разработанные кристаллизационные КЭП на основе вольфрамсодержащих сплавов являются экологически безопасной и технологичной альтернативой хромирования, обеспечивающей в случае сплавов Ni-W и Co-W значительное повышение микротвердости.

Разработанный метод вибрационного перемешивания электролита-сuspензии для получения КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз обладает технологической гибкостью и является основой для развития технологий нанесения целого спектра металлматричных КЭП различного фазового состава и назначения. Метод существенно упрощает управление производственным процессом в части контроля электрокинетических параметров частиц порошков в электролите.

Созданная технология получения конверсионных КЭП на силуминах является простым и экономически эффективным решением, позволяющая обеспечивать защиту поверхностей не только корпусов приборов, заявленную автором, но деталей машиностроения. Помимо этого, идея использования микроструктуры исходного материала для получения КЭП была апробирована с применением микродугового

оксидирования напыленных композиционных покрытий является основой для получения высокоэффективных защитных покрытий на простых деталях.

Практическая значимость и реализация результатов работы

Результаты исследований по всем трем направлениям разработки КЭП, рассмотренные соискателем, нашли практическое применение.

Предложенная концепция получения композиционных покрытий за счет кристаллизации интерметаллидных частиц в электроосажденных покрытиях позволила автору диссертации разработать комплекс покрытий с микротвердостью и износостойкостью, превосходящие таковые для покрытий типа «хром твердый». Очевидно, что при такой технологии равномерность распределения армирующей фазы по поверхности детали зависит только от однородности химического состава, что легко реализуется с применением современных методов контроля и автоматизации гальванических процессов, что в особенности важно для защиты крупногабаритных деталей.

Автор учел, что использование покрытий Ni-W и Co-W ограничено из-за высокой температуры термообработки 600 °С и разработал способ упрочнения электрохимических покрытий на основе Ni-P за счет легирования 5 % W, который был успешно использован на ПАО «Пролетарский завод», что подтверждено соответствующим актом.

Разработанный способ осаждения КЭП из электролитов-суспензий при вибрационном перемешивании устраняет необходимость контроля электрокинетических параметров частиц порошков в электролите, расширяет спектр используемых порошков и обеспечивает высокую равномерность армирования покрытия. Это делает его перспективным для обеспечения износостойкости малогабаритных деталей машин, что было использовано для обеспечения ресурса поршней радиально-поршневого гидромотора ООО «Невский инструментальный завод».

Разработанные соискателем принципы получения конверсионных КЭП, разработанные для сплава АК7ч, оказались общими для анодирования силуминов различного химического состава. Известно, что с увеличением содержания кремния в сплаве, процесс его анодирования усложняется, но технология, разработанная в диссертации А.В. Красикова, позволяет успешно получать защитно-декоративные покрытия на эвтектических силуминах, что нашло применение для защиты корпусов радиоэлектронных приборов, выпускаемых ООО «СП Инжиниринг».

Результатов работы рекомендуется использовать для создания научно обоснованных технологий получения композиционных электрохимических покрытий с заданной микроструктурой и свойствами, что обеспечит импортозамещение, повышение надежности и долговечности машин и механизмов, а также снижение экологической нагрузки производства.

Содержание

Диссертационная работа изложена на 355 страницах, состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Материал содержит 156 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список включает 416 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, обоснованы цель и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по получению КЭП. Для разработки синтеза кристаллизационных КЭП проведена критическая оценка потенциала различных биметаллических систем Fe-Mo, Fe-W, Co-Mo, Co-W, Ni-Mo, Ni-W, обеспечивающих неравновесное состояние покрытий при электроосаждении, особенности их осаждения, микроструктуры, термообработки и данные по эксплуатационным свойствам. Также описана литература по осаждению классических КЭП, их микроструктуре и свойствам. Приведены сведения об опыте практического использования КЭП. По результатам обзора обоснован выбор систем разрабатываемых покрытий, сформулированы направления экспериментальных работ.

Во второй главе приведено описание приборно-методической базы, использованной при выполнении диссертации.

Третья глава посвящена исследованию процессов формирования кристаллизационных КЭП Ni-W и Co-W, изучению их микроструктуры и определению эксплуатационных свойств. Разработана гипотеза, объясняющая формирования нанокристаллических или квазиаморфных перенасыщенных твердых растворов при электроосаждении покрытий Ni-W. На основании результатов определения срока службы электролита сделан вывод о необходимости использования мембранных ванн для осаждения исходных неравновесных покрытий. Разработаны электролиты и технологические режимы для получения неравновесных покрытий Ni-W и Co-W, исследовано влияние термообработки на микроструктуру и микротвердость покрытий. По совокупности микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости КЭП систем Ni-W и Co-W выбран режим термообработки 600 °С при длительности 5 ч. Показано, что покрытия Ni-W и Co-W на 20–26 % превосходят по уровню микротвердости покрытие «хром твердый». Отмечено, что данный режим возможно использовать только для материалов с высоким отпускком.

Четвертая глава посвящена разработке кристаллизационных КЭП на основе системы Ni-P-W для материалов со средним отпускком. Представлены результаты исследований по электроосаждению покрытий системы Ni-P, оценка фазового состава и микротвердости покрытий до и после термообработки при 350 °С. Сделан вывод о недостаточном уровне микротвердости покрытий 8,8 ГПа и обоснована необходимость легирования покрытия вольфрамом в количестве 5–6 %. При разработке электролита, обеспечивающего заданное содержание вольфрама

отмечено ингибирующее действие атомарного фосфора на восстановление вольфрама, которое было объяснено с позиций гипотезы, предложенной в третьей главе. Разработан способ получения покрытий покрытия, содержащего 11,5 % Р и 5,0 % W и режима его термообработки, обеспечивающего микротвердость 10,1 ГПа, и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к хромовым покрытиям.

Пятая глава посвящена разработке КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз с различной дисперсностью армирующих частиц и процесса их осаждения при вибрационном перемешивании электролита. Доказана эффективность использования вибрационного метода перемешивания, обнаружено различное влияние дисперсности частиц, диспергированных в электролите, на зависимость объемной доли частиц в покрытии от частоты колебаний мешалки. Продемонстрировано ухудшение равномерности армирования покрытия при увеличении амплитуды колебаний мешалки выше 1 мм, обусловленное формированием устойчивых потоков с разной скоростью. Показано, что захват частиц покрытием приводит к уменьшению размера зерна матрицы. Представлены результаты испытания покрытий на износостойкость и микротвердость.

Шестая глава посвящена разработке конверсионных КЭП на алюмоматричных материалах методами оксидирования. Приведены результаты исследования кинетики анодирования сплава АК7ч. Показано, что травление оксида алюминия при анодировании связано с присутствием в сплаве мелкодисперсных кристаллов вторичного кремния размером около 100 нм, которые провоцируют локальный разогрев электролита. Разработан электролит и токовый режим, обеспечивающие надежное получение покрытий Al_2O_3 -Si. Показана возможность микродугового оксидирования для получения КЭП, в том числе, армированных металлом.

В седьмой главе проведено обобщение полученных в диссертации результатов. Представлен анализ технологических особенностей получения КЭП различных типов и сравнение их эксплуатационных свойств. Даны рекомендации по применению разработанных КЭП и описаны примеры практического применения разработанных технологий.

Завершением изложения экспериментальных результатов является раздел «**Заключение**» диссертационной работы, в котором описаны полученные в главах 3–7 научные заключения, экспериментальные решения и выводы.

Публикация и апробация материалов диссертации

Результаты диссертации представлены в 38 печатных работах, в том числе в 32 статьях в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, из них 17 публикаций издано и индексируются в базе данных SCOPUS (ID 27368080000), получено 6 патентов РФ. Уровень публикаций следует считать высоким.

Результаты исследований были апробированы на российских и международных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать для разработки промышленных технологий получения защитных покрытий на крупно- и малогабаритных деталях машино- и приборостроения, для замещения импортных покрытий, а также включить их в материаловедческие и электрохимические дисциплины высших и средних специальных учебных учреждений.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. По результатам определения ресурса электролитов, загрязняемых продуктами электрохимических реакций, следует вывод о необходимости применения мембран, разделяющих катодную и анодную область. Это решение далее использовалось во всех технологиях. Однако ресурс электролита в ванне с мембраной не определен – насколько он будет длительным?

2. Среди покрытий, получаемых гальваническим методом, известны покрытия системы никель-бор, которые обладают высокими механическими и антикоррозионными свойствами и термообрабатываются также при температурах, допустимых для материалов со средним отпуском. Несмотря на это, соискатель обошел вниманием данную систему.

3. В настоящее время широко исследуется и используется микродуговое окисление алюминиевых сплавов при нестационарном токе. Соискатель в своей работе не рассматривает этот вариант.

4. Известны работы 2020-х годов, в которых получали исследовали КЭП с матрицей из сплавов Ni-W и алмазными армирующими частицами. Такие покрытия обладают беспрецедентной микротвердостью на уровне 18–20 ГПа. Соискатель, ставя задачу повышения микротвердости, не исследовал это направление. С учетом структуры работы и того, что соискатель исследовал и Ni-W и КЭП с алмазными частицами, возникает закономерный вопрос почему это не исследовалось в работе.

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки результатов работы.

Заключение по работе

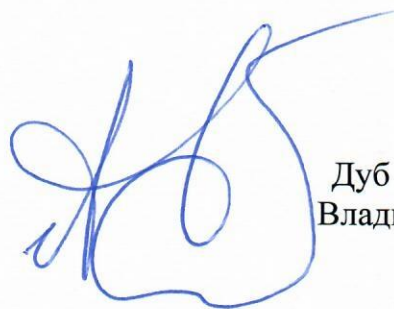
Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в материаловедения покрытий и технологическую базу Российской Федерации.

Автореферат и основные публикации достоверно и полно отражают содержание работы.

По своему теоретическому, методическому и экспериментальному уровню, объему выполненных исследований и разработок, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов работа полностью соответствует действующим требованиям пункта 9 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Красиков Алексей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Отзыв составлен и одобрен по результатам рассмотрения диссертационной работы на заседании научно-технического совета Кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ МИСИС 14 мая 2026 г (Протокол № 9).

Заведующий кафедрой
металлургии стали, новых
производственных технологий и
защиты металлов НИТУ МИСИС,
доктор технических наук,
профессор



Дуб Алексей
Владимирович



Подпись

заверяю

Зам. начальника
отдела кадров

Дуб А.В.

Кузнецова А.Е.

25 05 2026 г.

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

Телефон: +7 (495) 955-00-32, e-mail: kancela@misis.ru

Озанимичи *ABK*
03.06.26