

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Красикова Алексея Владимировича «Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

Ин-т «Курчатовский институт» ЦНИИ КМ «Прометей»	
Вх. № 1488/01-24/82	№
15.06.2026 г.	6

Актуальность темы диссертации.

Электролитические сплавы никеля и кобальта с вольфрамом рассматриваются в качестве альтернативы хромовым покрытиям в течение длительного времени, однако их широкого внедрения в практику гальванотехники так и не произошло, а проблема всё еще далека от окончательного решения. Для успешного решения поставленных технологических задач необходимо не только развитие представлений о механизме «индуцированного осаждения», но и получение надежных экспериментальных данных об эксплуатационных свойствах получаемых покрытий. Очень важно сделать результаты электроосаждения воспроизводимыми, а сам процесс – удобным и управляемым.

Для повышения износостойкости гальванических покрытий целесообразно осаждение композиционных покрытий (КЭП), что является одним из основных трендов в гальванотехнике в течение последних десятилетий. Известно, что получение КЭП с хромовой матрицей – сложный и не разработанный до конца процесс, поэтому попытка внедрения частиц SiC и алмаза в никелевую матрицу с целью получения износостойких покрытий, сделанная автором диссертации, актуальна. Агрегативная устойчивость исходных коллоидных систем, электролитов для осаждения КЭП, невелика. Склонность частиц дисперсной фазы к седиментации требует применения перемешивания при осаждении покрытия и накладывает ограничения на размер частиц дисперсной фазы. В представленной работе применен метод вибрационного перемешивания, что позволило получить КЭП не только с частицами субмикронных размеров, но и с микрометровым порошком.

Наконец, актуальными представляется получение конверсионных покрытий на основе матрицы оксида алюминия. Крайне важной, с точки зрения актуальности темы исследования, является глава 7 диссертационной работы, в которой обобщены полученные экспериментальные результаты и предложено их практическое использование.

Принимая во внимание всё вышеперечисленное, тему диссертационного исследования Красикова А.В. следует признать **актуальной**.

Научная новизна состоит в систематическом исследовании электрохимической кристаллизации термодинамически неравновесных сплавов Ni–W и Co–W и установлении природы процессов, происходящих при термообработке полученных покрытий. Автором диссертационного исследования впервые разработана установка для получения композиционных покрытий методом вибрационного перемешивания электролита-суспензии, что позволило сформировать на катоде равномерно армированные покрытия за счет конвективного механизма доставки частиц к катоду. При синтезе КЭП с матрицей оксида алюминия установлены причины удаления частиц кремния из оксидного слоя, что

является причиной осаждения покрытий с низкими эксплуатационными характеристиками и предложено решение этой проблемы путем снижения агрессивности электролита анодирования.

Практическая значимость работы состоит в выработке рекомендаций по упрочнению сплавов Ni-W и Co-W методом термообработки, разработке основ формирования композиционных электрохимических покрытий с никелевой матрицей и частицами микрометровых размеров, получении композиционных покрытий на изделиях из эвтектического силумина ADC12. Важно, что технология нанесения защитного покрытия Ni-P-W признана перспективной для защиты штоков гидроцилиндров судовых машин.

Достоверность и обоснованность результатов работы основана на использовании современных методов тестирования покрытий и изучения процесса их электроосаждения. Использованное в ходе выполнения работы оборудование было метрологически поверено, применяемые методики – аттестованы. Полученные автором результаты являются внутренне непротиворечивыми.

Общая характеристика работы. Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Диссертация изложена на 355 страницах печатного текста, содержит 156 иллюстраций и 35 таблиц, состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Список цитируемой литературы содержит 416 наименований.

Основные результаты исследования.

Структура диссертационной работы А.В. Красикова во многом традиционна. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания методик, использовавшихся при проведении экспериментальных исследований (глава 2), экспериментальных главы 3–6, заключения и списка процитированной литературы. Отдельно следует отметить большой объем экспериментальных исследований, выполненных автором.

Литературный обзор (глава 1) содержит сведения о сформированных к настоящему времени представлениях о природе процессов, происходящих при «индуцированном» осаждении вольфрама и молибдена в сплав с металлами группы железа. В обзоре литературы представлены данные о структуре и морфологии электролитических покрытий сплавами вольфрама и молибдена, их механических свойствах и коррозионно-электрохимическом поведении. Также в литературном обзоре описаны физико-химические основы формирования композиционных электрохимических покрытий, обсуждены механизмы, приводящие к включению частиц дисперсной фазы в покрытия. Анализ литературных источников позволил автору диссертации сформулировать цели и задачи экспериментального исследования.

В главе 2 приведены экспериментальные методики, применявшиеся в ходе выполнения работы. Набор методов получения и исследования покрытий очень широк и включает классическое электроосаждение покрытий на катоде, анодное оксидирование,

микродуговое оксидирование, морфологические исследования, измерения микротвердости и износостойкости покрытий и многое другое.

В главе 3 описаны экспериментальные исследования по осаждению сплавов Ni-W и Co-W. Полученные экспериментальные данные интерпретированы в соответствии с принятой в настоящее время концепцией, предполагающей образование на поверхности катода интермедиатов, одновременно содержащих никель (кобальт) и вольфрам. Подробно проанализировано влияние условий электролиза на состав образующихся покрытий и их выход по току. В ходе проведенных исследований установлено, что термообработка может существенно увеличить микротвердость электродных осадков Ni-W и Co-W и сделать их реальной альтернативой хромовым покрытиям. Показано, что «кристаллизационные» КЭП на основе сплава Ni-W по своей износостойкости и коррозионной стойкости перспективны для применения на практике.

Глава 4 посвящена получению сплавов Ni-P и Ni-P-W электроосаждением на катоде. Известно, что в отличие от широко используемого на практике автокаталитического способа нанесения покрытий никель-фосфор, электроосаждение с этой целью практически не применяется. Прежде всего, это связано с неблагоприятным характером зависимости содержания фосфора в получаемом покрытии от катодной плотности тока: при ее увеличении количество фосфора заметно снижается, что затрудняет интенсификацию технологического процесса. Вследствие выраженной зависимости количества фосфора в сплаве от катодной плотности тока при обработке деталей сложной формы покрытие оказывается неравномерным по своему химическому составу. Кроме того, вследствие питтинга, электролитические покрытия Ni-P обладают низкой защитной способностью по отношению к стали. Используя цитратный электролит, автору работы удалось в некоторой мере преодолеть все перечисленные недостатки. С целью расширения круга исследований в работе были проведены эксперименты по осаждению сплава Ni-P-W из пиррофосфатных растворов и показано, что активное ингибирование восстановления соединений W(VI) приводит к тому, что образующиеся покрытия содержат лишь до 3 масс.% тугоплавкого металла. Однако используя цитратный электролит и повышая температуру электролиза, ставится возможным получение сплавов, содержащих до 5 масс.% вольфрама, что позволяет обеспечить требуемую микротвердость покрытий.

В Главе 5 приведены данные по электроосаждению КЭП Ni-SiC и Ni-алмаз с использованием метода вибрационного перемешивания. Автором показано, что оптимальная частота колебаний вибрационной мешалки зависит от гранулометрического состава порошка дисперсной фазы. Для мелкодисперсных порошков увеличение частоты колебаний приводит к возрастанию объемной доли частиц в покрытии, в то время как для микронных (5–7 мкм) порошков установлена обратная зависимость. Важным выводом из проделанной работы является то, что введение частиц дисперсной фазы в покрытие приводит к улучшению его механических свойств не только из-за наличия сверхтвердого компонента, но и за счет изменения свойств никелевой матрицы, связанного с изменением ее морфологии (размера зерна кристаллита).

В Главе 6 показано, что при переходе от алюминия к силуминам возникают технологические сложности в осуществлении процесса анодного анодирования, что связано с неоднородностью образования оксидной пленки. Предложен и разработан сернокисло-щавелевый электролит для анодирования сплава АК7ч, определены оптимальные технологические характеристики проведения анодирования. В ходе работы

также использовался метод микродугового оксидирования для получения КЭП с алюминиевой матрицей.

Обобщение полученных экспериментальных данных представлено в главе 7. Показано, что для обеспечения износостойкости и коррозионной стойкости крупногабаритных деталей машин целесообразно использование сплавов Ni-W и Co-W после их термообработки, которые автор называет «кристаллизационными КЭП». Для обеспечения высоких физико-механических свойств покрытий на малогабаритных деталях целесообразно использование КЭП с никелевой матрицей, содержащих частицы дисперсной фазы. Сформулирована область применения покрытий Ni-P-W.

Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации и отражает ее основные положения. Содержание диссертации в достаточной мере отражено в публикациях. Научные результаты и выводы диссертационной работы могут быть рекомендованы для ознакомления и внедрения в организациях и на предприятиях, где производится обработка поверхности металлических изделий методами гальванотехники, в том числе, в ПАО «Пролетарский завод», Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, ООО НПП «Гальванотехника» и других.

Вопросы, замечания, пожелания

1. В методической части работы ряд экспериментов должен был быть описан более подробно. Например, в тексте диссертации указано, что для стабилизации состава электролитов использовали катионообменную мембрану МФ-4ск. Известно, что число переноса ионов водорода через нее в существенной степени зависит от кислотности анолита, состав которого следовало указать и при этом объяснить, каким образом было обеспечено его постоянство при проведении электролиза. Едва ли в докторской диссертации целесообразно подробное приведение математической записи закона Фарадея (с. 72), которое есть в любом учебнике. При использовании формулы Шеррера для оценки среднего размера кристаллитов (с. 81) первоначально следует разделить вклады размера ОКР и микроискажений в физическое уширение рефлекса (см., например, DOI: 10.1107/S0021889804004583), а только после этого проводить расчет, что сделано не было. Поскольку автором были получены неравновесные системы, вклад микроискажений в уширение рефлексов может быть существенным, а это приведет к получению недостоверных данных по размеру ОКР. Следовало также упомянуть, каким образом определялся выход по току в случае осаждения покрытий, содержащих дисперсную фазу: был ли существенным вклад массы ее частиц в экспериментально определяемый привес массы на катоде?
2. Известно, что сплавы никеля и кобальта с тугоплавкими металлами, образующиеся в результате электролитического осаждения, являются сильно наводороженными. По этой причине было необходимо определить содержание водорода в полученных покрытиях. В какой-то мере автор затрагивает этот вопрос на с.155–156, связывая появление трещин в покрытиях Co-W при вакуумировании с удалением остаточного водорода. Водород, накопленный покрытием в процессе его осаждения, может вызывать появление трещин, неблагоприятно влияя на его физико-механические и защитные свойства. Кроме того, на мой взгляд, следовало более детально обсудить вопрос о наличии неметаллических примесей в осаждаемых покрытиях.

3. Известно, что кобальт гораздо реже встречается в природе по сравнению с никелем, а, по этой причине, он гораздо дороже и дефицитнее. Поэтому у кобальтсодержащих покрытий должны быть неоспоримые преимущества перед никельсодержащими в случае их рекомендации в практику. Из текста диссертации следует, что покрытия Co-W хуже по основным показателям, а, учитывая высокую стоимость кобальта, вряд ли они представляют какой-либо интерес для практики. Может быть, стоило уделить внимание каталитическим свойствам Co-W покрытий, которые отсутствуют у сплавов никеля?
4. Определение скорости коррозии образцов сплавов в 3,5 % растворе NaCl было проведено, в основном, гравиметрическим методом; при этом автор необоснованно пишет о том, что электрохимические методы не дают представления об изменении скорости коррозии с течением времени. Поляризационные диаграммы коррозии могут быть получены в различные моменты времени после начала экспозиции образца с нанесенным покрытием в коррозионной среде. Кроме того, в практически нейтральном растворе могут образовываться малорастворимые продукты коррозии, что затрудняет интерпретацию данных гравиметрии. На мой взгляд, определение скорости коррозии по данным гравиметрии следовало дополнить данными электрохимических измерений и результатами анализа коррозионной среды.
5. Лишь на с. 96 для интерпретации процессов, происходящих при осаждении сплавов, использовались вольтамперные зависимости, а ведь именно соотношение парциальных токов выделения компонентов сплава и определяет, в конечном счете, состав катодного осадка. На мой взгляд, этот подход следовало бы использовать более широко, чтобы перейти от чисто эмпирических закономерностей к целенаправленному прогнозированию состава сплава.
6. Некоторые экспериментальные графики, представленные в работе, интерпретированы в достаточной степени произвольно. Например, на рис. 3.7 область II экспериментальной кривой определена всего по двум точкам, а разброс экспериментальных данных при этом существенен. Автору следовало бы более широко использовать статистические методы обработки результатов эксперимента.

В целом, несмотря на отмеченные недостатки, работа А.В. Красикова производит самое благоприятное впечатление. Она выполнена на высоком научном уровне, полученные результаты надежны и воспроизводимы. Интерпретация результатов экспериментов проведена на высоком научном уровне. Следует отметить, что большинство указанных замечаний имеет характер пожеланий.

Заключение.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа А.В. Красикова на тему «Композиционные электрохимические покрытия для обеспечения износо- и коррозионной стойкости деталей машиностроения и приборостроения» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Работа соответствует паспорту специальности 2.6.17 «Материаловедение (технические науки)» по направлениям исследования: 10 – «Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных

материалов в различных условиях эксплуатации», 11 – «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством», 12 – «Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий». В работе на основании проведенных автором исследований предложены новые научно обоснованные технологии и технологические решения и разработки по совершенствованию способов нанесения защитных покрытий Ni-P, Ni-P-W, композиционных электрохимических покрытий с никелевой матрицей, внедрение которых имеет существенное значение для машиностроительной отрасли.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», кафедра технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов (Факультет
технологии неорганических веществ и
высокотемпературных материалов), кафедра общей и
неорганической химии (Факультет естественных наук)

Кузнецов Виталий Владимирович



дата

8.06.2026

Контактные данные:

Телефон: +7 (915) 067-83-49

Электронная почта: vitkuzn1@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.05 – «Электрохимия»

Адрес места работы: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1

Телефон: +7 (499) 978-86-60



Ознакомлен 
16.06.26