

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.132.12 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС», МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24 ноября 2016 г. № 11

О присуждении Стрекалиной Дарье Михайловне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Модельные представления о формировании методом МДО износостойких декоративных покрытий на сплаве ВТ6» по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, принята к защите 22 сентября 2016 г., протокол № 8 диссертационным советом Д 212.132.12 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») Минобрнауки России, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4, созданным в соответствии с приказом Минобрнауки России № 968/нк от 26.08.2015.

Соискатель Стрекалина Дарья Михайловна 1989 года рождения; в 2012 году соискатель окончил НИТУ «МИСиС», в настоящее время работает ассистентом на кафедре металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов (МЗМ).

Диссертация выполнена на кафедре МЗМ, НИТУ «МИСиС» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химический наук, Ракоч Александр Григорьевич, НИТУ «МИСиС», кафедра МЗМ, профессор.

Официальные оппоненты:

Крит Борис Львович – доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», кафедра технологии

производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов, профессор;

Кузенков Юрий Александрович – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах, старший научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова», г. Москва в своем положительном заключении, подписанном Торшиным Вадимом Борисовичем – кандидат технических наук, лаборатория коррозии и электрохимии, заведующий лабораторией, указала, что диссертационная работа Стрекалиной Дарьи Михайловны квалифицируется как законченная научно-исследовательская работа, выполненная на высоком научном уровне, отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям и по своему содержанию соответствует паспорту специальности - 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Научная значимость диссертации обусловлена тем, что в ней разработаны модельные представления протекания процессов микродугового оксидирования (МДО) сплава ВТ6 с пропусканием различных форм тока между электродами. Кроме того, показано, что для получения с высокой скоростью декоративных черных покрытий на титановых сплавах необходимо использовать метод плазменно – электролитической обработки (ПЭО) с реализацией условий образования обсидиана на их поверхности, а также вхождения в него оксида ванадия. Практическая значимость несомненна, так как в ней обосновано, что при необходимости получения износостойких покрытий на поверхности изделий из широко применяемого в промышленности титанового сплава ВТ6 процесс МДО следует проводить в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия, при заданном отношении $I_A/I_K \approx 1,2$, а для получения декоративных черных покрытий использовать щелочной водный раствор, содержащий 60 - 70 г/л технического жидкого стекла, модуль которого 2,9, что, например, необходимо при создании покрытий на товарах народного потребления: корпусах приборов, оружия, окуляров и др.

Результаты работы могут быть использованы в следующих ведущих институтах и предприятиях, например, АО «Научно-производственный центр газотурбостроения «Салют», Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ) - г. Владивосток, ОАО «Ил» - г. Москва, АО «Авиадвигатель» - г. Пермь, ПАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение» - г. Уфа, ООО «Сана-Тек», АО «Конструкторское бюро точного машиностроения им. А.Э. Нудельмана», ООО «МикроОптика».

Соискатель имеет опубликованных 10 работ, в том числе по теме диссертации 5 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях 5, в которых приведены механизмы кинетических особенностей модификации поверхности сплава ВТ6 при его микродуговом оксидировании (МДО) и плазменно – электролитической обработке (ПЭО) титановых сплавов и описаны высокопроизводительные способы получения износостойких декоративных, в том числе черных, покрытий на их поверхности.

Авторский вклад 50 %, объем 2,1 печатных листов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО // Цветные металлы, 2016, №2, с. 80-84.
2. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А., Мелконьян К.С. Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно – электролитического оксидирования // Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2016, №1, с. 44-50.
3. Aleksandra Gladkova, Aleksander Rakoch, Vladimir Savva, Darya Strekalina Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016 : abstracts / – Kostroma : Nekrasov Kostroma State University, 2016. P. 47.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: 10, все отзывы положительные.

В отзывах отмечается большая научная значимость диссертационной работы. Особенно подчеркивается ценность установленных механизмов протекания процессов МДО с пропусканием переменного тока между электродами и условий образования черных аморфных покрытий на титановых сплавах. Вместе с тем, в отзывах имеются замечания.

Д.т.н., проф. Инженерной школы ДВФУ Мансуров Ю.Н. (г. Владивосток) считает, что образование черного аморфного оксидного покрытия может происходить только за счет его легирования оксидом ванадия. Д.т.н., проф. Института химии ДВО РАН Руднев В.С. (г. Владивосток) указывает, что ему непонятно, почему автор данной диссертационной работы применяет различное название для одного и того же процесса. Далее он спрашивает: «1. Почему не выполняется стадийность протекания при МДО сплавов на основе алюминия, а только – при МДО титановых сплавов? 2. Почему на снимках не видно сквозных пор у покрытий? 3. Будут ли выполняться условия формирования износостойких покрытий на титановом сплаве ВТ6 при изменении заданной плотности переменного тока?». Д.т.н., проф., начальнику отдела конструкционных материалов и функциональных покрытий АО «НПЦ газотурбостроения «Салют» Абраимову Н.В. (г. Москва) из автореферата не ясно: проводилась ли оценка пористости покрытий и каковы возможности её минимизации. В большинстве отзывов (6 из 10) высказаны пожелания о необходимости более широкого исследования свойств покрытий. Отзыв к.т.н., зам. заведующего кафедрой инновационной фармацевтики, медицинской техники и биотехнологии МФТИ Зарецкого А.П. (г. Долгопрудный) не содержит замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты и ряд сотрудников этой организации являются ведущими специалистами в области коррозии металлических материалов и получения на них защитных покрытий, в том числе и методом микродугового оксидирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция, углубляющая понимание механизма протекания процессов микродугового оксидирования титановых сплавов, заключающаяся в том, что первоначальное интенсивное снижение скорости роста покрытия при МДО сплава ВТ6 в щелочно – алюминатном электролите обусловлено торможением процессов диффузии и миграции катионов титана через оксидную пленку и электролиза полианионов ($n\text{Al}(\text{OH})_4^-$). При этом возрастает доля роста покрытия по механизму окисления дна металлической основы пор. Изменение долей основных механизмов с увеличением длительности процесса МДО, по которым растёт покрытие, приводит к изменению его фазового состава. На покрытиях, основой которых является двойной оксид TiAl_2O_5 , до изменения основных

механизмов роста покрытия в них находятся γ – и δ – Al_2O_3 , а после изменения – только α – Al_2O_3 (корунд);

предложены: 1) нетрадиционные подходы к получению износостойких, в том числе декоративных черных, покрытий на титановых сплавах; 2) оригинальные суждения по заявляемой тематике: не следует стремиться получать покрытия на основе α – Al_2O_3 (корунда). Такие покрытия имеют высокую пористость. Основой износостойких покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6 в щелочно – алюминатном электролите, должен являться двойной оксид TiAl_2O_5 . При этом концентрация α – Al_2O_3 в покрытиях должна стремиться к 40 % об.;

доказана перспективность использования новой концепции в: 1) науке для понимания механизмов уменьшения скорости роста покрытий на титановом сплаве при протекании процессов МДО и влияния асимметричности тока на их фазовый состав; 2) практике для получения износостойких покрытий на поверхности изделий из титановых сплавов – например, при создании покрытий на парах трения торцевых уплотнений, – процессы МДО следует проводить в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия с заданным асимметричным током при не большом отношении I_A/I_K – приблизительно 1,2;

теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

1) доказана более высокая износостойкость композиционных покрытий на основе двойного оксида по сравнению с покрытиями на основе высокотемпературной модификации оксида алюминия (α – Al_2O_3); 2) установлена необходимость создания условий образования обсидиана при проведении ПЭО титановых сплавов и введения в него небольшой концентрации оксида ванадия (до 0,4 % масс. V) для получения декоративных черных покрытий на их поверхности;

применительно к проблематике диссертации эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов, использованы методы; а) МДО с пропусканием асимметричного тока между электродами для получения покрытий с различным фазовым составом на сплаве ВТ6; б) ПЭО с реализацией условий образования обсидиана для получения с высокой скоростью и низкими энергозатратами декоративного черного покрытия на этом сплаве;

изложены доказательства того, что рост покрытий при: 1) МДО титанового сплава протекает по механизмам оксидирования металлической основы и электролиза с последующей термохимической обработкой осажденного вещества (второй механизм). При этом оксидирование металлической основы протекает по двум механизмам: а) миграции и диффузии катионов титана через оксидную пленку; б) окисления дна сквозных пор; 2) ПЭО титанового сплава протекает по второму механизму.

раскрыт механизм кинетических особенностей роста покрытия при МДО титанового сплава в щелочно – алюминатном электролите: с увеличением длительности проведения процесса МДО происходит уменьшение скорости миграции и диффузии катионов титана с увеличением толщины покрытия, образования в нем пор, оксида алюминия и уменьшения скорости осаждения полианионов тетрагидроксоалюмината с увеличением мощности, выделяемой в анодных плазменных микроразрядах, и увеличения доли его роста по механизму окисления металлического дна сквозных пор;

изучены закономерности получения методом МДО износостойких покрытий, имеющих высокую адгезию к сплаву ВТ6.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны технологические режимы получения методами МДО и ПЭО износостойких, в том числе декоративных черных, покрытий. Они апробированы на изделиях из титановых сплавов потенциальных заказчиков;

определены перспективы использования технологических режимов получения износостойких покрытий методом МДО на сплавах ВТ6 и на основе γ – TiAl, а также декоративных черных покрытий на изделиях из титановых сплавов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальная работа проведена с использованием современных физических методов исследования, в частности рентгенофазового, металлографического и микрорентгеноспектрального анализов, неразрушающего метода определения толщины покрытий, методов оценки их износостойкости и адгезии. Воспроизводимость полученных данных доказана неоднократным повторением экспериментов. Точность полученных результатов обеспечена не только применением современных установок и приборов, но и тщательным проведением экспериментальной работы.

Теория построена на известных, неоднократно проверенных данных, в частности, механизмов роста покрытий, зажигания анодных микроразрядов при проведении МДО легких конструкционных сплавов;

идеи базируются на критическом анализе литературных данных;

использовано сравнение авторских данных и данных, полученных ранее, в частности: 1) по кинетическим особенностям роста толщины покрытий на титановых сплавах при проведении процессов микродугового оксидирования в анодно – катодном режиме как в щелочно – алюминатных, так и щелочно – силикатных электролитах; 2) по уменьшению износостойкости покрытий, полученных методом МДО на алюминиевых сплавах, с увеличением более 30 % об. количества высокотемпературной модификации оксида алюминия (α – Al_2O_3) в них.

установлено качественное и количественное соответствие результатов, полученных в данной работе, результатам, опубликованным в научной литературе, для тех случаев, когда эксперименты были проведены по технологическим режимам, использованным другими исследователями;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации и экспериментальных данных, включающие использование персонального компьютера, установок с функцией автоматической регистрации данных при реализации процессов микродугового оксидирования.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке цели и задач исследования, проведении экспериментов, анализе эмпирических результатов, в сделанных научных и практических выводах, в написании научных статей, тезисов докладов для конференций, в получении покрытий по разработанным режимам на изделиях потенциальных заказчиков, в применении полученных теоретических и экспериментальных данных для выполнения работы в рамках государственного контракта.

На заседании 24 ноября 2016 г. диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, и принял решение присудить Стрекалиной Дарье Михайловне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель диссертационного совета,
проф., д.ф.-м.н.



А.С. Лилеев

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.т.н.



В.В. Левина

24 ноября 2016 г.

Протокол № 11 от 24 ноября 2016 г.

Заседания диссертационного совета ДК 212.132.12

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек.

Присутствовали на заседании 18 человек.

Председатель: д.ф.-м.н., профессор Лилеев Алексей Сергеевич

Присутствовали: д.ф.-м.н. Лилеев А.С. (председатель, 05.16.09); д.т.н. Лёвина В.В. (ученый секретарь, 05.16.08); д.х.н. Андреев Ю.Я. (05.17.03); (05.16.08); д.х.н. Астахов М.В. (05.17.03); д.ф.-м.н. Вяткин А.Ф. (05.16.08); д.т.н. Добаткин С.В. (05.16.09); д.х.н. Дуб А.В. (05.17.03); д.ф.-м.н. Калошкин С.Д. (05.16.08); д.т.н. Капуткин Д.Е. (05.16.09); д.ф.-м.н. Капуткина Л.М. (05.16.09); д.т.н. Карпов М.И. (05.16.08); д.х.н. Котенев В.А. (05.17.03); д.т.н. Крапошин В.С. (05.16.09); д.т.н. Медведев А.С. (05.17.03); д.ф.-м.н. Прокошкин С.Д. (05.16.09); д.х.н. Ракоч А.Г. (05.17.03); д.т.н. Филонов М.Р. (05.16.08).

Кворум по специальности 05.17.03 - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» имеется, присутствовали 6 членов совета по защищаемой специальности.

Повестка дня

Защита работы Стрекалиной Дарьи Михайловны на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии». Тема диссертационной работы «Модельные представления о формировании методом МДО износостойких декоративных покрытий на сплаве ВТ6». Научный руководитель – д.х.н., профессор Ракоч А.Г. Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на кафедре металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС».

Официальные оппоненты присутствуют:

– **Крит Борис Львович** - доктор технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов»;

– **Кузенков Юрий Александрович** - кандидат химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии», Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории Высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах.

Ведущая организация:

Филиал Акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова».

Представленные соискателем документы соответствуют установленным требованиям Положения ВАК.

1. Слушали:

- доклад **Стрекалиной Дарьи Михайловны** об основных положениях диссертации;
- вопросы соискателю и его ответы на вопросы;
- выступление научного руководителя соискателя;
- ученый секретарь оглашает заключение организации, где выполнялась диссертационная работа, отзыв ведущей организации, а также отзывы, поступившие в диссертационный совет на диссертацию и автореферат;
- ответы соискателя на замечания, содержащиеся в отзывах;
- выступления официальных оппонентов;
- ответы соискателя на замечания оппонентов;
- выступления членов совета в общей дискуссии по рассматриваемой работе: д.х.н. Андреева Ю. Я., д.т.н. Медведева А.С., к.х.н. Гладковой А.А., д.ф.-м.н. Лилеева А. С.
- заключительное слово соискателя.

2. Для проведения тайного голосования избрана счетная комиссия в составе: председатель – д.т.н. Капуткин Д.Е., члены комиссии д.х.н. Котенев В.А., д.ф.-м.н. Прокошкин С.Д.

3. В тайном голосовании приняли участие 18 членов совета. Проголосовали: за присуждение ученой степени – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

4. На основании результатов тайного голосования членов совета **Стрекалиной Дарье Михайловне** присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – «технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

5. Рассмотрение и принятие открытым голосованием заключения диссертационного совета по диссертации **Стрекалиной Дарьи Михайловны**. Заключение совета принято единогласно.

Председатель диссертационного совета,
проф., д.ф.-м.н.

 А.С. Лилеев

Ученый секретарь диссертационного
совета, проф., д.т.н.

 В. В. Лёвина