

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО "НТЦ "Бакор",

Доктор технических наук,

Б.Л. Красный

«26» июня 2019 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Общества с ограниченной ответственностью "Научно-технический центр "Бакор" на диссертационную работу Василькова Олега Олеговича «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

### 1. Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа Василькова Олега Олеговича посвящена актуальной проблеме – разработке энергосберегающего получения методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплавокристаллических порошков хромоникелевой шпинели, используемой в качестве терморегулирующего покрытия в ракетно-космической отрасли.

Хромоникелевая шпинель состава  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  служит основой штатного покрытия термонагруженных деталей космических аппаратов, например, разгонных маршевых двигателей. Данное использование обусловлено наличием высокой излучательной способности (не менее 0,87 в интервале температур 538-1150 °С) и высокой термостойкости (температура плавления 2300 °С). Нанесение покрытий на основе хромоникелевой шпинели обеспечивается плазменным напылением, для которого необходимы кристаллические порошки определенного зернового состава. В настоящее время хромит никеля в Российской Федерации не производят. Ранее производство обеспечивалось на предприятии «Укр НИИ» г. Харьков, Украина методом твердофазного синтеза при температуре 1720 С и длительности выдержки 10 часов. Территориальная недоступность и сложность производства ограничивает использование хромоникелевой шпинели, одного из самых эффективных покрытий типа «истинный поглотитель», работоспособных при высоких температурах. Следует

отметить также возможность использования хромоникелевой шпинели в качестве высокостойких керамических пигментов.

Актуальность разработки эффективного энергосберегающего синтеза методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве хромоникелевой шпинели, исследования ее функциональных свойств и пригодности для терморегулирующих покрытий не вызывает сомнений, что подтверждается публикацией основных результатов работы в ведущих рецензируемых журналах. Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011-2020 годы» и по рекомендации ПАО РКК «Энергия» и АО «Композит».

## **2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Впервые способом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) в диапазоне температур от 900 до 1050 °С и продолжительности выдержки 1-2 ч. синтезированы кристаллические порошки хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели, установлены основные закономерности влияния природы расплавленного растворителя, его содержания, температурно-временного режима на рентгенофазовый, зерновой состав получаемых кристаллических порошков;

Установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования, что при синтезе хромита никеля спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве преимущественно формируются грани октаэдра, куба, ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, что подтверждено данными электронной микроскопии и соответствует пространственной группе шпинели  $Fd\bar{3}m$ ;

Показано, что кристаллические порошки хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированные методом спонтанной кристаллизации, имеют низкий коэффициент диффузного отражения (2,65 - 4,81%), что определяет высокую степень черноты. Определен коэффициент излучения  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ( $\epsilon = 0,94$ ) и его температурная зависимость.

## **3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.**

В результате выполнения работы автором разработана методика низкотемпературного синтеза кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, которая позволяет существенно снизить температуру (от 1720 до 950 °С) и время синтеза (от 100 до 8 час.). Автором разработаны технические условия (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий».

Автором изготовлены опытные партии кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (зерновой состав 40-100 мкм) для ПАО РКК «Энергия», на котором проведено плазменное напыление и получены адгезионно-прочные равномерные терморегулирующие покрытия типа «истинный поглотитель» (акт испытаний № 084-1/219-18);

Изготовлены опытные партии кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (зерновой состав менее 40 мкм); на АО «Композит» получены терморегулирующие покрытия по лакокрасочной технологии с коэффициентом излучения  $\varepsilon = 0,93$ , устойчивые к воздействию факторов космического пространства (акт испытаний № 0603-31);

#### **4. Общая характеристика работы.**

Диссертация Василькова Олега Олеговича состоит из введения, 6 глав и выводов. Содержание работы изложено на 197 страницах, включая 108 рисунков, 44 таблицы и библиографию, содержащую 134 наименования, а также 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи работы, приведена научная новизна и практической значимости полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиту, обоснованы надежность и достоверность результатов. Приведено соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.11, приведены сведения об апробации работы.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященный проблемам синтеза хромоникелевой шпинели со структурой шпинели, кристаллической структуры и фазообразовании в системе  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ , основных физико-химических свойств, а также возможные области применения функциональных материалов на основе хромоникелевой шпинели. Рассмотрены аспекты спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве различных соединений как возможного метода синтеза  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Отмечена возможность использования хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в качестве магнитных, каталитических материалов, пигментов высокой термостойкости и материала с высокой излучательной способностью для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

Вторая глава посвящена методической части, в которой описаны используемые реактивы и материалы, оборудование, методы синтеза кристаллических порошков и методы формирования покрытий на основе  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , физико-химические методы анализа и исследований.

Третья глава посвящена исследованию синтеза хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. При исследовании особенностей синтеза хромоникелевой шпинели определены основные технологические факторы, влияющие на процесс синтеза: природа расплавленного

растворителя и его концентрация, температура и время синтеза и охарактеризованы размерные, морфологические, структурные и физико-химические свойства получаемого хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Автором впервые показано, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) формируется хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели, пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , причем наиболее эффективным является расплавный растворитель  $\text{NaCl}$  при концентрации 30 масс.%. Установлен химический состав хромита никеля (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), который соответствует формуле  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , а компоненты расплавных растворителей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) не входят в химический состав кристаллов. При исследовании влияния температуры при спонтанной кристаллизации из расплавного растворителя  $\text{NaCl}$  в температурном диапазоне от 950 до 1250 °С автором установлено, что образуется хромит никеля с кристаллической структурой шпинели (хромоникелевая шпинель), пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , параметр ячейки  $a = 8,296 \text{ \AA}$ , плотность  $\rho = 5,27 \text{ г/см}^3$ . При исследовании влияния введения затравок автором отмечено, что оптимальной является концентрация затравок 20 масс. %, которая приводит к увеличению выхода кристаллического порошка размером 40-100 мкм. В результате исследования автором предложена эффективная методика получения кристаллических порошков хромита никеля для терморегулирующих покрытий спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, которая позволяет снизить температуру синтеза с 1720 °С до 950 °С, уменьшить продолжительность синтеза со 100 часов до 6 часов при сохранении функциональных характеристик: высокой степени черноты  $\varepsilon = 0,94$ ; зернового состава порошка 40-100 мкм - для плазменного напыления; зернового состава менее 40 мкм - для лакокрасочных технологий.

Четвертая глава посвящена исследованию морфологии хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированной методом спонтанной кристаллизации. Автором при проведении визуализации морфологии кристаллов хромита никеля, синтезированного из раствора в расплаве  $\text{NaCl}$ , с использованием компьютерного моделирования форм огранения на основе данных рентгенофазового анализа и кристаллохимических характеристик соединения автором установлено, что в огранении синтезированного хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  участвуют характерные для структурного типа шпинели гранные формы: октаэдр, куб, ромбододекаэдр, тетрагонтриоктаэдры, а также их комбинации. Результаты моделирования автор подтверждает данными электронной микроскопии и подчеркивает соответствие пространственной группе шпинели  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

Пятая глава посвящена исследованию спектральных характеристик кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированных методом спонтанной кристаллизации. Автором при исследовании спектров диффузного отражения показано: хромит никеля со структурой шпинели имеет низкий коэффициент диффузного отражения (КДО) от 2,65 % до 4,81 %, что определяет его высокую степень черноты, обеспечивая возможность использования для покрытий класса «истинный поглотитель». Исследование инфракрасных спектров хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в диапазоне от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  позволило установить 14 характеристических полос поглощения, которые определяются наличием группировок  $[\text{NiO}_4]^{6-}$  и  $[\text{CrO}_6]^{9-}$  в кристаллической структуре  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , наиболее интенсивными полосами являются 493,09  $\text{cm}^{-1}$  (0,375) и 617,07  $\text{cm}^{-1}$  (0,404).

Шестая глава описывает получение, свойства и применение покрытий на основе кристаллических порошков хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Исследовано получение покрытий на основе кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве  $\text{NaCl}$ , методом плазменного напыления, по лакокрасочной технологии и стекловидных покрытий (глазури).

По разработанной технологии изготовлены кристаллические порошки хромита никеля и получены покрытия: методом плазменного напыления толщиной от 80 до 160 мкм и коэффициентом излучения  $\varepsilon = 0,87$  на предприятии ПАО РКК «Энергия»; по лакокрасочной технологии толщиной от 80 до 150 мкм и коэффициентом поглощения солнечного излучения  $A_s = 0,948$ , коэффициентом излучения  $\varepsilon = 0,93$  на предприятии АО «Композит», устойчивые к воздействию факторов космического пространства. Показана их эффективность в качестве терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель». Выпущена нормативно техническая документация на порошок хромоникелевой шпинели ТУ 2610-018-02066492-2016 «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий», предназначенные для применения в качестве функционального материала покрытий специального назначения с высокой степенью черноты.

## **5. Основные замечания и вопросы по работе**

1. Не понятен принцип выбора автором состава расплавного растворителя, возможно, используя иные расплавные растворители можно улучшить методику синтеза.

2. При синтезе хромита никеля использовано компактирование исходной шихты, подробного описания которого в тексте диссертации не приводится.

3. В тексте диссертации присутствуют досадные опечатки и некорректное

оформление некоторых рисунков, например, рис.3.33, 3.37- подписи осей координат не расшифрованы.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку проведенного исследования.

**6. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.**

Диссертация Василькова Олега Олеговича «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения в ней изложены **новые научно-обоснованные технологические решения**, имеющие существенное значение для развития страны, а именно - разработка нового научно-обоснованного метода получения кристаллических порошков хромита никеля, используемого для создания терморегулирующих покрытий класса в ракетно-космической промышленности.

Рекомендовать практическое применение результатов работы Василькова О.О. в следующих организациях Российской Федерации:

1. Получение терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» на основе хромоникелевой шпинели методом плазменного напыления на предприятии ПАО РКК «Энергия» для изделий ракетно-космической промышленности.

2. Получение терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» на основе хромоникелевой шпинели по лакокрасочной технологии на предприятии АО «Композит» для изделий ракетно-космической промышленности.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в отечественных рецензируемых научных изданиях. Число публикаций автора соответствует

критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, стоит заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью» полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области исследования соответствует специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В соответствии с формулой специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для разработки и производства тугоплавких и неметаллических материалов, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой физико-химических принципов технологии материалов, научные исследования физико-химических свойств материалов и изделий в диссертационной работе:

Разработана низкотемпературная методика синтеза спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве кристаллических порошков хромоникелевой шпинели (область исследования п. 1.2 «Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств»).

Исследованы спектральные характеристики в видимой, инфракрасной области, коэффициенты излучения и поглощения солнечного излучения хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (область исследования п. 1.2 «Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств»).

Исследованы функциональные свойства терморегулирующих покрытий на основе хромоникелевой шпинели (область исследования п. 1.4 «Композиционные материалы на основе  $\text{SiTnM}$ , в том числе в сочетании с металлами и органическими высокомолекулярными соединениями. Получение исходных материалов; смешивание компонентов; формирование структуры на стадии изготовления заготовок и их

последующего упрочнения; обработка материалов и изделий для придания требуемых свойств»)

В связи с изложенным, считаем, что диссертационная работа на тему «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Васильков Олег Олегович**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация и автореферат Василькова О.О. «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на заседании научно-технического совета ООО «НТЦ «БАКОР», протокол № 8 от 27.06.2019.

Председатель НТС, д.т.н.  
Генеральный директор

*Подпись Красного В.А. завершено  
Благоустроен отдел кадров*

*О.В. Тубин*

*27.06.2019*

Красный В.А.



Почтовый адрес: 108851, город Москва, город Щербинка, ул.Южная, 17

Тел. +7 (495) 502-78-68, +7 (495) 867-22-10

e-mail: bakor@ntcbakor.ru

