

ОТЗЫВ

Официального оппонента

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.

Диссертационная работа Василькова Олега Олеговича посвящена актуальным вопросам синтеза и исследования физико-химических свойств хромита никеля со структурой шпинели, являющимся эффективным материалом для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью.

Хромит никеля состава NiCr_2O_4 используют в ракетно-космической технике в качестве штатного материала для получения терморегулирующих покрытий термонагруженных деталей космических аппаратов, например, разгонных маршевых двигателей. Для данной цели хромит никеля получали методом твердофазного синтеза, однако высокая температура процесса $1720\text{ }^\circ\text{C}$ и длительность выдержки 10 часов ограничивают возможности данного метода. В Российской Федерации в настоящее время производство хромита никеля отсутствует. Поэтому, разработка эффективного энергосберегающего синтеза методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве хромоникелевой шпинели и исследования ее функциональных свойств, а также пригодности для терморегулирующих покрытий является **актуальной**. 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».

Цель рассматриваемой диссертации состояла в получении спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве и исследовании кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью.

Научная новизна исследования и полученных результатов, выводов диссертационной работы.

Впервые способом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве (NaCl , CaCl_2 , Li_2MoO_4) в диапазоне температур от 900 до 1050 °С и продолжительности выдержки 1-2 ч. синтезированы кристаллические порошки хромита никеля NiCr_2O_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 NiCr_2O_4 , синтезированные методом спонтанной кристаллизации, имеют низкий коэффициент диффузного отражения (2,65 - 4,81%), что определяет высокую степень черноты. Определен коэффициент излучения NiCr_2O_4 ($\varepsilon = 0,94$) и его температурная зависимость.

Практическая значимость результатов диссертационной работы.

Автором разработана новая методика низкотемпературного синтеза кристаллических порошков NiCr_2O_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». Изготовлены опытные партии кристаллических порошков NiCr_2O_4 (зерновой состав 40-100 мкм) для ПАО «РКК «Энергия», с помощью которых получены адгезионно-прочные равномерные терморегулирующие покрытия класса «истинный поглотитель» методом плазменного напыления (акт № 084-1/219-18). Изготовлены опытные партии кристаллических порошков NiCr_2O_4 (зерновой состав менее 40 мкм); на предприятии АО «Композит» получены терморегулирующие покрытия по лакокрасочной технологии с коэффициентом излучения $\epsilon = 0,93$, устойчивые к воздействию факторов космического пространства (акт № 0603-31).

Общая характеристика диссертационной работы.

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

Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертационной работы, формулирует цели и задачи диссертации, излагает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит положения, выносимые на защиту, обосновывает надежность, достоверность результатов и соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.11, приводит сведения об апробации работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, содержащий информацию о хромите никеля со структурой шпинели. Приведены сведения о его кристаллической структуре и фазообразовании в системе $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$, результаты исследования его физико-химических свойств, а также различные области применения функциональных материалов на основе хромита никеля. Содержатся сведения о различных способах получения, областях применения, хромита никеля, а также о системах расплавных растворителей, используемых для синтеза тугоплавких соединений. Отмечена возможность использования хромита никеля NiCr_2O_4 в качестве различных функциональных материалов, в том числе и материала с высокой излучательной способностью для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

Вторая глава содержит в себе методическую часть с описанием используемых реактивов и материалов, применяемых физико-химических методов исследования, включая используемое оборудование, а также методы синтеза хромита никеля и способы формирования покрытий на его основе.

Третья глава посвящена исследованию синтеза хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Приведены результаты по исследованию влияния технологических параметров процесса синтеза на размерные, морфологические, структурные и физико-химические свойства получаемого хромита никеля NiCr_2O_4 . Впервые установлено, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве формируется хромит никеля NiCr_2O_4 со структурой шпинели, причем процесс образования NiCr_2O_4 существенно ускоряется. Выделены основные технологические факторы, влияющие на процесс синтеза: природа расплавного растворителя и его концентрация, температура и время синтеза. Автором описана разработанная эффективная методика получения хромита никеля, которая позволяет снизить температуру процесса с $1720\text{ }^\circ\text{C}$ до $950\text{ }^\circ\text{C}$ и уменьшить продолжительность синтеза со 100 часов до 6 часов при сохранении необходимых функциональных характеристик.

Четвертая глава состоит из исследования морфологических особенностей ограничения хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 , полученной методом спонтанной кристаллизации. С помощью компьютерного моделирования, используя данные рентгенофазового анализа и кристаллохимические характеристики NiCr_2O_4 , удалось установить, что возможны следующие формы ограничения: октаэдр, ромбододекаэдр, тетрагонтриоктаэдр, а также их комбинации, что подтверждено данными электронной микроскопии и соответствует пространственной группе шпинели $Fd\bar{3}m$.

Пятая глава состоит из исследования спектральных характеристик кристаллических порошков NiCr_2O_4 , синтезированных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Приведены данные по исследованиям инфракрасных спектров и спектров диффузного отражения хромита никеля.

Исследование инфракрасных спектров хромита никеля в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} позволило установить наличие 14 характеристических полос поглощения. При исследовании спектров диффузного отражения хромита никеля было установлено, что он имеет низкий коэффициент диффузного отражения (КДО) от 2,65 % до 4,81 %, что и определяет его высокую степень черноты.

В шестой главе представлены результаты по получению и свойствам покрытий на основе кристаллических порошков хромита никеля NiCr_2O_4 . На основе хромита никеля NiCr_2O_4 получены покрытия: методом плазменного напыления, по лакокрасочной технологии и стекловидные покрытия (глазури) и проведены их испытания на предприятиях ПАО «РКК «Энергия», АО «Композит». Разработаны технические условия на кристаллические порошки (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4 для терморегулирующих покрытий», предназначенные для использования в качестве функционального материала покрытий специального назначения с высокой степенью черноты.

Основные замечания и вопросы по работе

1. Одной из основных спектральных характеристик хромита никеля, имеющее существенное значение для его функциональных свойств, является спектр диффузного отражения. В работе измерены спектры диффузного отражения только для одного образца, однако интерес представляет получение спектров диффузного отражения для образцов, синтезированных при различных технологических условиях, например, при различной температуре синтеза. Данные исследования существенно дополнили бы информацию о влиянии синтеза на спектральные характеристики хромита никеля.

2. В работе приведены результаты по нанесению покрытий на изделия методом плазменного напыления. Но не представлены важные, с точки зрения оппонента, исследования, такие как: изучение влияния шероховатости на адгезию и изучение высокотемпературной адгезии, поскольку напыляемый материал и подложка явно имеют разные коэффициенты линейного

термического расширения. Также в работе указывается, что для плазменного напыления существенное значение имеет сыпучесть синтезируемого порошка, однако измерения сыпучести в работе не проводилось.

3. Замечания по оформлению работы. Подписи к рисункам и название таблиц оформлены не в соответствии с ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Общие требования к текстовым документам. В тексте диссертации встречаются неточности: например, на рис.5.1. Кристаллическая структура хромита никеля NiCr_2O_4 - не приведена ссылка на источник и обозначения ионов на шаростержневой модели. На странице 73 пункт 2.2. приводится выражение «Образовавшийся порошок тестировали РФА». Имеется ввиду фазовый состав контролировали при помощи РФА? На странице 83 автор говорит, что использовали набора сит 160 мкм, 100 мкм, 40 мкм. Имеется ввиду что использовали сита с размером ячейки 160 мкм, 100 мкм, 40 мкм. В подписях к рисункам 3.17, 3.26, 3.34, 4.2 следовало указывать, что это СЭМ изображение или микрофотография.

Указанные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Василькова О.О. Работа выполнена на высоком научном уровне, логично и понятно изложена, рисунки и таблицы аккуратно сформированы, автореферат и основные публикации отражают суть работы.

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 законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения и 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 в 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 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 NiCr_2O_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 SiТНМ, 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 вышеизложенным считаю, 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» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в редакции Постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016), 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.

Официальный оппонент:

с.н.с., к.т.н. лаборатории физико-химического анализа керамических материалов (№33) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Лысенков А.С.



24.07.2019

Подпись Лысенкова Антона Сергеевича удостоверяю:

Учёный секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, к.т.н



Фомина О.Н.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49,

Тел: (495)114-54-18, email: alysenkov@imet.ac.ru