

ОТЗЫВ

Официального оппонента Шаяхметова Ульфата Шайхизамановича
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.

Хромит никеля находит широкое применение в качестве ферромагнитных, магнитоотражающих, каталитических, пигментных и других функциональных материалов. В ракетно-космической промышленности кубическая полиморфная модификация хромита никеля является штатным материалом для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель». Данное применение хромита никеля обусловлено сочетанием необходимых спектральных и физико-химических свойств: высокой излучательной способности ($\epsilon = 0,87$) и высокой термостойкости (2300 °С). Хромит никеля для космической промышленности ранее получали на предприятии «Укр НИИ» г. Харьков, Украина методом твердофазного синтеза при температуре 1720 °С и длительности выдержки 10 часов, в Российской Федерации он не производится. Территориальная недоступность, сложность и затратность синтеза ограничивает использование хромоникелевой шпинели, одного из самых эффективных покрытий типа «истинный поглотитель».

Поэтому исследование и разработка эффективного низкотемпературного энергосберегающего синтеза методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве хромоникелевой шпинели, исследование ее функциональных свойств и пригодности для создания ТРП класса «истинный поглотитель» несомненно является актуальным. Актуальность также 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».

Научная новизна исследования и полученных результатов.

Впервые методом 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. получены кристаллические порошки хромита никеля NiCr_2O_4 со структурой шпинели, были выявлены важные закономерности влияния природы расплавленного растворителя, его содержания, температурно-временного режима на рентгенофазовый, зерновой состав получаемых кристаллических порошков;

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

Кристаллические порошки хромита никеля NiCr_2O_4 , полученные методом спонтанной кристаллизации, имеют низкий коэффициент диффузного отражения (2,65 - 4,81%), что и определяет высокую степень черноты. Определен коэффициент излучения хромита никеля ($\epsilon = 0,94$) и его температурная зависимость.

Практическая значимость результатов диссертационной работы.

В результате диссертационной исследования автором разработана 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».

Автором были получены опытные партии кристаллических порошков NiCr_2O_4 (зерновой состав 40-100 мкм) для предприятия ПАО РКК «Энергия», на котором проведено плазменное напыление и получены адгезионно-прочные равномерные терморегулирующие покрытия типа «истинный поглотитель» (акт № 084-1/219-18);

Также синтезированы опытные партии хромита никеля NiCr_2O_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 № 0603-31);

Общая характеристика работы.

Диссертация Василькова Олега Олеговича посвящена разработке низкотемпературного энергосберегающего метода синтеза кристаллических порошков хромита никеля и исследованию его функциональных свойств и пригодности для материала терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью для ракетно-космической промышленности.

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 приведено обоснование актуальности диссертации, поставлены цели и задачи работы, проведена оценка научной и практической значимости полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, обоснованы надежность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Представлены сведения об апробации работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы по вопросам синтеза хромоникелевой шпинели, ее кристаллической структуре, фазообразовании, основных физико-химических свойств и областям применения, особенно пигментов высокой термостойкости и материалов с высокой излучательной способностью для ТРП класса «истинный поглотитель». Предложено рассмотреть спонтанную кристаллизацию из раствора в расплаве как потенциальный метод синтеза хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

Во второй главе, представляющей методическую часть описаны используемые материалы и реактивы, оборудование, физико-химические методы анализа и исследований, методы синтеза кристаллических порошков и методы формирования покрытий на основе хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

В третьей главе приведены результаты исследования синтеза хромита никеля спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. При исследовании особенностей синтеза хромита никеля были изучены гранулометрические, морфологические, структурные и физико-химические свойства получаемого хромита никеля NiCr_2O_4 . Спонтанная кристаллизация из раствора в расплаве позволяет существенно снизить температуру и время синтеза за счет протекания процесса образования соединения в расплаве. Показаны основные технологические факторы, оказывающие влияние на синтез: температура и время синтеза, природа расплавленного растворителя и его концентрация. На основании их изучения предложена эффективная методика синтеза хромоникелевой шпинели спонтанной кристаллизацией. Впервые было установлено, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве образуется хромоникелевая шпинель. Автором приведена разработанная высокоэффективная методика получения кристаллических порошков хромоникелевой шпинели, обеспечивающая энергосберегающий синтез при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности синтеза 8 часов при сохранении необходимых функциональных характеристик.

В четвертой главе описаны результаты исследования морфологии хромита никеля, синтезированного методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Морфология играет важную роль для кристаллических порошков, и может зависеть от способа получения соединения. Хромит никеля имеет кубическую сингонию и пространственную группу $Fd\bar{3}m$. Визуализация морфологии кристаллов хромита никеля с использованием компьютерного моделирования форм ограничения на основе кристаллохимических характеристик и данных рентгенофазового анализа соединения позволила установить, что для синтезированного хромита никеля NiCr_2O_4 возможны гранные формы: куб, ромбододекаэдр, октаэдр, тетрагонтриоктаэдр и их комбинации, которые характерны для пространственной группы $Fd\bar{3}m$ и подтверждены СЕМ микроскопией.

В пятой главе автор приводит результаты исследования спектральных характеристик хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 : инфракрасных спектров и спектров диффузного отражения. Изучение ИК спектров хромита никеля в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} позволило установить наличие 14 характеристических пиков. Наиболее интенсивными являются пики $493,09\text{ см}^{-1}$

(0,375) и $617,07 \text{ см}^{-1}$ (0,404), обусловленные колебаниями связи Cr-O. Исследования спектров диффузного отражения показало: хромит никеля со структурой шпинели имеет низкий коэффициент диффузного отражения (КДО) от 2,65 % до 4,81 %. Данные значения коэффициента диффузного отражения обеспечивают высокую степень черноты хромита никеля и позволяют использовать его в качестве материала для терморегулирующих покрытий.

В шестой главе приведены результаты по получению и свойствам покрытий на основе хромита никеля NiCr_2O_4 . Исследовано получение покрытий на основе хромоникелевой шпинели методом плазменного напыления, по лакокрасочной технологии и глазури. Разработаны технические условия на хромит никеля (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4 для терморегулирующих покрытий», предназначенные для применения в качестве терморегулирующих покрытий. По разработанной технологии получены опытные партии хромита никеля и переданы: на предприятие ПАО РКК «Энергия» для создания покрытий методом плазменного напыления, на предприятие АО «Композит» для создания покрытий по лакокрасочной технологии и проведения испытаний по воздействию факторов космического пространства. Показана их эффективность в качестве терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель».

Основные замечания и вопросы по работе

1. В диссертационной работе установлено, что хромоникелевая шпинель формируется не только при синтезе из расплавленного растворителя хлорида натрия, но и из других расплавленных растворителей (CaCl_2 , Li_2MoO_4 , NaHCO_3). Однако, подробно исследован только синтез из расплавленного растворителя хлорида натрия, исследование синтеза из других расплавленных растворителей может также представлять интерес.

2. В разделе 5.1. при описании инфракрасных спектров рассматривается кристаллическая структура хромоникелевой шпинели, указывается возможность образования обращенной шпинели. Однако не приведены конкретные данные прямая или обращенная шпинель характеризует кристаллическую структуру полученного хромита никеля.

3. В работе присутствуют неточности в описании. В разделе 3.5 описана стадия 11- возврат хромита никеля (фракция менее 40мкм) в технологический процесс, а на соответствующем рис.3.50 данной операция отсутствует.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Василькова О.О. Работа выполнена на высоком научном уровне, логично представлена и аккуратно оформлена, автореферат и публикации отражают содержание работы.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.13 (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 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 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, 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 СиТНМ, 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, 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 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:

Профессор, д.т.н., заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов Инженерного факультета Башкирского государственного университета



Шаяхметов У.Ш.



Контактный данные:

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет
450078, Россия, Уфа, ул. Мингажева, д. 100
Тел: (347)228-62-78, email: rusairu@ufanet.ru