

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.427.03,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 23.12.2021 г. № 8

О присуждении Большакову Борису Олеговичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Микроструктура и эксплуатационные свойства композитного материала на основе коррозионностойкой стали с наночастицами керамики» по специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы принята к защите 22.10.2021 г., протокол № 4, диссертационным советом 24.2.427.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, созданного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации № 1517/НК от 25.11.2016 г.

Соискатель **Большаков Борис Олегович**, 9 сентября 1988 года рождения, в 2012 году окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации по специальности 22.04.01 «Материаловедение и технология новых материалов» с присвоением квалификации магистра техники и технологии, в 2015 году

окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации Российской Федерации по направлению 05.16.04 «Литейное производство», работает младшим научным сотрудником научно-исследовательского института физики перспективных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимского государственного авиационного технического университета» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре «Технология машиностроения» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Смыслов Анатолий Михайлович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, кафедра технологии машиностроения, профессор.

Официальные оппоненты:

**Панин Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, профессор Российской академии наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория механики полимерных композиционных материалов, заведующий лабораторией;

**Беляков Андрей Николаевич**, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», лаборатория механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов, ведущий научный сотрудник.

**Ведущая организация** - федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Солониным Алексей Николаевичем, кандидатом технических наук, заведующим кафедрой металловедения цветных металлов, указала, что представленная диссертационная работа Большакова Б.О. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи повышения эффективности, экономичности и безопасности эксплуатации паровых турбин, путем разработки наноструктурированного композитного материала, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из которых 6 являются статьями в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, 1 патент на изобретение, общим объемом 4,25 п.л., где авторская доля составляет 3.4 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Сведения об опубликованных работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны. Публикации содержат результаты исследования микроструктуры, физико-механических и эксплуатационных свойств композитного материал на основе коррозионностойкой стали с наночастицами нитрида бора.

К наиболее значимым работам относятся:

1. Большаков, Б.О. Механизм формирования нанодисперсных прослоек нитрида бора в порошковых компактах ПХ13М2-ВН. /Б.О. Большаков, Р.Ф.

Галиакбаров, А.М. Смыслов// Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14. № 1 (103). – с. 36-43. **2.** Bolshakov, B.O. Metal-ceramic composite material for shroud seals in the steam path of steam turbines. /B.O. Bolshakov, R.F. Galiakbarov, A.M. Smyslov, A.S. Kuleshov, K.M. Usachev// Power Technology and Engineering. – 2020. – Vol. 54, No. 4. – p. 532-536. **3.** Bolshakov, B.O. The Structure and Properties of Composite Compacts Made of High-Alloy Powder Containing Boron Nitride Additives / B.O. Bolshakov, A.M. Smyslov// Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Vol. 12(2). – p. 354-360.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

**1. Даутова С.С.**, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий». Замечания: 1) Из автореферата не ясно, почему для снижения трения был выбран гексагональный нитрид бора. В настоящее время в качестве антифрикционных добавок также используются такие материалы как медь, дисульфид молибдена или графит и другие. 2) Чем обусловлен такой фракционный состав основного компонента разрабатываемого материала – коррозионной стали – от 10 до 60 мкм? Изучалось ли влияние фракции исходного порошка на свойства спеченного уплотнения? **2. Щипачева А.М.**, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». Замечания: 1) Отсутствуют исследования процессов твердофазного смачивания частиц нитрида бора и металлической матрицы. **3. Самойленко В.М.**, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет гражданской авиации». Замечания: 1) В работе проведены исследования влияния нитрида бора с размерами частиц до 8 мкм. Из автореферата не ясно проводились ли испытания с нитридом бора других размеров (20...30 мкм) и как в этом случае соотносится предложенная в работе феноменологическая модель с закономерностями формирования микроструктуры с более крупным нитридом бора. 2) В работе отмечается, что в процессе эксплуатации паровых турбин плохая подготовка пара может приводить к появлению мелких оксидных частиц в рабочей среде, что может привести к изнашиванию не только уплотнений, но

и материала лопатки. В связи с этим целесообразно было бы провести испытания предполагаемого композитного материала на эрозионную стойкость.

**4. Абраимова Н.В.,** филиал АО «Объединенная двигателестроительная корпорация» «Научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей». Замечания: 1) Из реферата не ясно при каких значениях концентраций VN блокируются процессы массопереноса и рекристаллизации, стр.14. 2) В материалах реферата желательно было бы привести параметры образцов и порядок испытаний на стенде СКБ «Турбина». 3) В материалах реферата целесообразно привести результаты испытаний в составе турбины ЭТП-2.

**5. Колобова Ю.Р.,** ФГБУН Институт проблем химической физики РАН. Замечания: 1) В научной новизне диссертационной работы, изложенной на стр. 5 автореферата, результат по построению феноменологической модели, сформулированный в пункте 2, стоит несколько особняком от результатов экспериментальных исследований, хотя из общей логической цепочки обоснования новизны результатов диссертации не выбивается. Поэтому не совсем ясным остается вопрос о том, насколько полезной построенная модель оказалась при постановке и обсуждении интересных и важных научных и практических результатов, изложенных в остальных пунктах раздела «Научная новизна».

**6. Поляковой М.А.,** ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». Замечания: 1) В автореферате не приведено обоснование выбора исходных материалов для исследования. В настоящее время существует достаточно широкий спектр как коррозионностойких сталей, так и материалов, применяющихся для снижения коэффициента трения; 2) Из текста автореферата не совсем понятно, какие закономерности формирования структуры разрабатываемого композиционного материала установлены соискателем. Приведено лишь описание микроструктуры при различных режимах технологического воздействия; 3) В автореферате не приведены результаты исследования влияния режимов спекания на структуру и свойства исследуемого

композиционного материала. Непонятно были ли проведены такие исследования. И в связи с этим закономерен вопрос: на основании каких исследований разработана феноменологическая модель структурообразования при спекании (рис. 12, стр. 15 автореферата); 4) В автореферате не указано, почему соискатель выбрал для проведения исследований композицию, содержащую 4% порошка нитрида бора. Хотя ряд экспериментов был проведен при различном содержании данного материала; 5) Усилие прессования следует приводить в единицах СИ, а не в т.с. (стр. 9, а также рис. 7-9); 6) В апробации результатов исследований указано только три конференции, проведенные в один год в одном городе (стр. 6 автореферата). Большинство публикаций также датируются фактически одним годом.

**7. Шаркеев Ю.П.**, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Замечания: 1) Не обозначено усилие прессования при формировании образцов, на которых изучалось влияние величины добавок h-BN на комплекс физико-механических свойств композита; 2) При объяснении положительного влияния h-BN при прессовании на создание благоприятных условий для развития зернограничной диффузии при спекании не учитывался первичный процесс - образование физического контакта, в котором h-BN играет негативную роль.

**8. Макарова В.Ф.**, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». Замечания: 1) Изучение стабильности микроструктуры и свойств разработанного материала автор проводил при температуре 650 °С в течение 2000 часов. По тексту автореферата дано разъяснение по выбранной температуре, однако нет пояснений ограниченности 2000 часами по времени термоэкспозиции, ведь межремонтный интервал паровых турбин составляет 7-8 лет, а это не менее 56000 часов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются известными специалистами по тематике диссертации и активно работают в области наноматериалов и нанотехнологий,

а ведущая организация - одним из лидирующих институтов в области материаловедения, разработки и создания новых материалов, включая наноматериалы и изделия из них.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана** научная концепция получения композитного материала на основе коррозионностойкой стали с наноразмерными частицами гексагонального нитрида бора для применения в качестве материала уплотнений проточной части паровых турбин, а также феноменологическая модель формирования микроструктуры композитных материалов на металлической основе с добавками химических элементов с графитоподобной структурой, качественно описывающая механизм образования протяженных зернограничных областей с повышенной концентрацией наночастиц нитрида бора;

**предложены** оригинальные суждения о протекании на границах раздела «металлическая матрица – неметаллическая наночастица» процессов твердофазного полного и псевдонеполного смачивания;

**доказана** перспективность идеи о том, что улучшенная истираемость разработанного композитного материала обеспечивается наличием наноразмерных прослоек нитрида бора по границам металлической матрицы, которые расслаиваются под действием приложенных внешних воздействий и, тем самым, обеспечивают облегченный механизм проскальзывания и отрыва металлических зерен друг от друга.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказаны** положения о том, что введение мелкодисперсного (размер исходных частиц варьировался в диапазоне 1...8 мкм с толщиной 0,3...1 мкм) частиц порошка нитрида бора (h-BN) в исходную шихту при деформировании, вне зависимости от прикладываемого усилия, приводит к однородному формированию по границам зерен композитного материала наноразмерных частиц h-BN длиной от 50 до 1000 нм и толщиной 8...300 нм, что расширяет

границы применимости композиционных материалов в энергомашиностроении;

**применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс существующих базовых методов экспериментального исследования состава, структуры и свойств наноструктурных композитных материалов, полученных в процессе твердофазного спекания;

**установлены и изложены** закономерности формирования микроструктуры наноструктурных композитных материалов на металлической основе с добавками мелкодисперсных элементов с графитоподобной структурой;

**раскрыто и изучено** влияние наноразмерных частиц нитрида бора в микроструктуре композитного материала на его физико-механические и эксплуатационные свойства.

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

**разработан и внедрен** в серийное производство отечественных паровых турбин композитный материал на основе коррозионностойкой стали с добавками наноразмерных частиц нитрида бора, обеспечивающих его улучшенную истираемость;

**определены** составы и размеры наночастиц нитрида бора по границам зерен композитного материала, обеспечивающие при внешнем воздействии облегченный механизм отрыва и уноса частиц металлической матрицы и, как следствие, регулирование его истираемости в процессе эксплуатации;

**создана** база данных влияния компонентного состава композитного материала ПХ13М2-BN на его физико-механические и эксплуатационные свойства, позволяющая на практике при конструировании новых паровых агрегатов обоснованно выбирать состав материала для конструкций уплотнений по условиям их эксплуатации;

**представлены** подтверждения от ведущего отечественного производителя паротурбинного оборудования на соответствие разработанного в

диссертационной работе наноструктурного композитного материала заявленным улучшенным характеристикам истираемости и перспективности использования разработанных составов для изготовления надбандажных уплотнений проточной части турбин для тепловых, электрических и атомных станций.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**  
**для экспериментальных работ** результаты получены на сертифицированном оборудовании,  
**теория** основана на известных базовых положениях и постулатах материаловедения, порошковой металлургии, определяющих влияние границ зерен наноструктурных материалов на их физико-механические свойства и хорошо согласуется с экспериментальными результатами,  
**идея базируется** на анализе составов, структур и свойств армированных различными дисперсными графитоподобными частицами композитных материалов с повышенными трибологическими свойствами, представленными в научных статьях, и базовых экспериментальных исследованиях отечественных и зарубежных ученых,  
**использованы** современные методики сбора и обработки информации, выборочные совокупности с обоснованием выбора объектов и методов исследования,  
**установлено** качественное и количественное совпадение полученных экспериментальных и теоретических результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, непосредственном участии на всех этапах получения композитного материала различного компонентного состава, проведении комплекса микроструктурных исследований и определения физико-механических характеристик сформированного материала, анализе полученных результатов, разработке феноменологической модели, подготовке

всех основных опубликованных работ по результатам диссертации, формулировке основных научных положений и выводов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

**В отзыве ведущей организации:** 1. В главе 2 «Исходные материалы и методики исследований» не приведена методика получения порошковых смесей исходных компонентов. Кроме указанного времени перемешивания, необходимо указать оборудование и технологические параметры, а также давление прессования. 2. Интерпретация фазового состава полученного композиционного материала проведена с использованием энергодисперсионного анализа, по которому можно только предполагать локализацию азота на границах частиц матричной фазы. Кроме того, в работе нет данных о фазовом составе и микроструктуре матричного сплава, ее эволюции при прессовании, спекании и охлаждении с температуры обработки. Таким образом, по представленным результатам затруднена однозначная интерпретация фазового состава и процесса формирования структуры композиционного материала. 3. Из текста не очевидны причины увеличения прочности, пластичности и ударной вязкости спеченных образцов с увеличением доли h-BN до 2 масс.%. Автор связывает это с «увеличением площади соприкосновения металлических частиц друг с другом при прессовании за счет снижения коэффициента трения, и более полным развитием процессов зернограницной диффузии при спекании». Однако, как следует из анализа микроструктур компактов с различным содержанием h-BN (рис. 3.2-3.8), увеличение содержания нитрида бора, начиная с 0,5 масс.%, приводит к существенному повышению объемной доли зернограницных пор, что должно приводить к уменьшению и прочности, и пластичности. 4. Из приведенных результатов не ясно, с чем связано существенное расхождение пористости, определенной по результатам микроструктурных исследований (для базового материала 3.5%) и измерением плотности (15%). 5. Разработанный материал, по словам автора, обладает «улучшенной истираемостью».

Необходимо разъяснить предполагаемый смысл термина и провести сравнение с другими объектами. Как следует из результатов испытаний на износ, материалы с предложенным составом (4-5 масс.% h-BN), наоборот, обладают большей износостойкостью, чем материалы с меньшим содержанием нитрида бора. Кроме того, увеличение скорости износа при 2% h-BN автор связывает с увеличением прочности и ударной вязкости, которую автор называет вязкостью разрушения, что в обоих случаях некорректно. 6. В приведенной модели формирования структуры композита не учитывается деформация частиц матрицы при высокотемпературном прессовании. Очевидно, что при температуре 1200°C частицы порошка будут существенно деформироваться, что повлияет на процессы распределения частиц нитрида бора и его взаимодействие с матрицей. Предложенная модель предполагает существенный рост зерен матрицы при спекании, что не обнаруживает экспериментального подтверждения. 7. На рисунках 5 и 9 неверно указаны единицы измерения твердости для приведенных величин. Должно быть кгс/мм<sup>2</sup> вместо н/мм<sup>2</sup>.

**В отзыве официального оппонента Панина С.В.:** 1. При обсуждении аспектов структурообразования композитов (Глава 3) автор указывает, что «введение мелкодисперсного порошка нитрида бора в исходную шихту при деформировании приводит к формированию по границам зерен композитного материала наноразмерных частиц h-BN, толщиной 8...300 нм». Во-первых, не очевидно, что этот размер определяется именно и только процессом деформации агломератов наночастиц при холодном компактировании порошковых смесей. Во-вторых, столь существенный разброс размеров (почти полтора порядка величины) должен обеспечивать существенно различные структуру и свойства композитов, что подробно не обсуждается. В-третьих, согласно «классическому» определению, при размере наночастиц более 100 нм композит уже нельзя классифицировать как «нано». 2. Согласно приведенным в работе требованиям по физико-механическим свойствам материала уплотнений проточной части паровых турбин (Табл. 1.1, стр. 33) наиболее подходящим является композит, содержащий 2 вес.% нитрида бора.

Однако автор в качестве рационального выбирает композит, содержащий именно 4-5 вес. % h-NB, физико-механические свойства которого заметно ниже. 3. На странице 80 автор указывает, что «при спекании формирование структуры происходит по модели, описанной в работе [111]». В этом случае не понятно, в чем отличается предложенная им феноменологическая модель структурообразования при спекании от таковой, цитируемой в работе [111]. 4. На стр. 83 сказано, что «исследование микроструктуры композитного материала с содержанием 4 вес. % h-BN до спекания показало полное отсутствие частиц нитрида бора в границах зерен». Не совсем понятно, где вообще в этом случае расположены такие частицы, поскольку в процессе прессования они полностью в тело стальных частиц проникнуть не могут. 5. На стр. 89-90 диссертации при трактовке взаимосвязи структуры и триботехнических свойств автор указывает, что «повышение содержания нитрида бора в составе исходной шихты до 6% приводит к увеличению содержанию наночастиц в границах зерен, которые препятствуют формированию металлической связи при спекании, оказывают положительное влияние на коэффициент трения и снижают скорость износа». С другой стороны, в работе в качестве рабочей характеристики обсуждается именно улучшенная истираемость, т.е. потеря массы или объема материала при трении скольжения. Таким образом, не понятно, чего же требовалось повысить, истираемость или сопротивление истираемости?

**В отзыве официального оппонента Белякова А.Н.:** 1. Влияние деформации на формирование наноразмерных частиц нитрида бора по границам зерен стали исследовано недостаточно подробно. 2. Выбор порошка ферритной стали в качестве материала основы разрабатываемого композитного уплотнения недостаточно обоснован. 3. Знаменатель в формуле 2.7 не понятен. 4. Следовало привести все данные по влиянию содержания нитрида бора на объемную долю и размер пор полученных композитов. 5. Непонятно, почему для исследования химического состава композита выбраны темные, а не светлые участки на РЭМ изображениях (рис. 3.10 и 3.11). 6. На рис. 3.24

наибольшее временное сопротивление демонстрирует композит, сформированный при усилии прессования 100 тс, а на рис. 3.25 – при 120 тс.

7. Анализ процессов смачивания по наличию частиц нитрида бора в границах зерен описан недостаточно подробно.

Соискатель Большаков Б.О. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с замечаниями, и привел собственную аргументацию: Смешивание исходных компонентов при подготовке шихты для формирования композитного материала производилось в промышленном «у»-образном смесителе при скорости его вращения 20 об/мин, давление прессования составляло 611 МПа. Проведенные дополнительные рентгеноструктурные исследования подтвердили сделанные мною заключения в диссертационной работе о фазовом составе композитного материала и локализации наночастиц нитрида бора по границам зерен. В работе установлена закономерность уменьшения скорости износа контр тела и композитного наноматериала с увеличением концентрации нитрида бора, что обусловлено в большей степени снижением коэффициента трения вследствие смазочного эффекта нитрида бора и в меньшей степени микроструктурными изменениями, происходящими в материале при этом. Установленное равномерное распределение наночастиц нитрида бора по границам зерен обуславливает сдерживание существенного роста металлических зерен при спекании. В разработанном материале диапазон размеров частиц нитрида бора варьируется от 8 до 300 нм с преобладающим распределением по размеру в области нижней границы указанного диапазона, взаимосвязь между плотноупакованными слоями нитрида бора осуществляется за счет небольших по величине сил Ван дер Ваальса, следовательно, разрушение (расслаивание) частиц нитрида бора, имеющих различную толщину, будет происходить при одинаковом усилии, что никак не оказывает влияние на структуру и свойства. Состав, содержащий 2% по массе нитрида бора, обладает наибольшими значениями прочности и ударной вязкости, которые выходят за максимально допустимые требования конструкторов СКБ «Турбина»; по

эксплуатационным свойствам, в частности коэффициенту трения и скорости износа контр тела, составы с содержанием 4...5 % по массе нитрида бора выглядят предпочтительней. Исходя из условий работы уплотнений проточной части паровых турбин, материал их исполнения должен обладать хорошей коррозионной стойкостью, что сокращает выбор до высокохромистых сталей. Далее выбор осуществлялся исходя из экономических соображений и доступности (массовости) производства металлического порошка на территории РФ. В результате проведенных исследований впервые было выявлено смачивание металлических и неметаллических материалов, что, безусловно, требует дополнительных исследований.

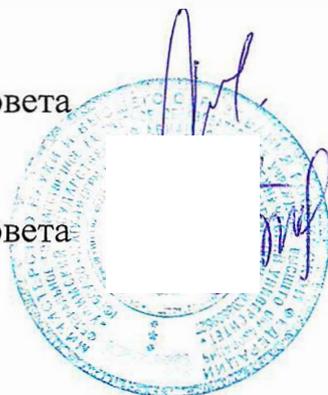
На заседании 23.12.2021 г. диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработку композитного материала уплотнений проточной части паровых турбин, имеющих существенное значение для развития отечественного энергомашиностроения, присудить Большакову Б.О. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов технических наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за - 18, против - 0.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета

23.12.2021 г.



Валиев Руслан Зуфарович

Бобрук Елена Владимировна