

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Д.Т.Н.

Шевчик А.П. Шевчик

«15» апреля 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу
Кораблевой Елены Алексеевны

«Физико-химические закономерности синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 », представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.07.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Создание новых функциональных наноструктурированных керамических материалов на основе диоксида циркония позволяет решить ряд технических проблем в таких определяющих научный и технологический прогресс отраслях, как машиностроение, энергетика, чёрная и цветная энергетика, атомная промышленность. Для успешного решения различного типа задач требуются твердые электролиты с повышенными стабильными во времени при температурном применении значениями проводящих и термомеханических свойств, термостойкие керамические материалы, выдерживающие тепловое нагружение в области температур $(1580-1800)^\circ C$ без разрушения и потери эксплуатационных свойств.

С этой точки зрения **цель работы** Кораблевой Е.А. – проведение исследований физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе диоксида циркония из нанокристаллических порошков и получение наноструктуры, отвечающей за повышение проводящих и термостойких свойств керамики при температурном применении представляется актуальной и перспективной.

Новизна исследований и полученных результатов

В качестве новых результатов в работе Е.А. Кораблевой можно отметить, что автором установлены оптимальные свойства исходных порошков на основе ZrO_2 , которые является обязательным условием для получения плотной керамики с размерами

кристаллитов основной фазы до 40-45 нм при сферической форме частиц, при этом размер агломератов не превышает 2-5 мкм.

Интерес представляет установление возможности повышения активности к спеканию исходных порошков систем $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$, полученных химическим методом, для синтеза материалов с плотной наноструктурой с предельным размером до 100 нм, посредством проведения дополнительной дезагрегации промежуточных продуктов химической реакции (гидроксидов).

Установлено на примере системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ влияние параметров спекания на процесс фазообразования и получения плотной наноструктуры с размером кристаллитов до 100 нм, позволяющей увеличить проводящие и механические свойства в 1,5 раза по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой.

Выявлены фазовая и структурная устойчивость и стабильность проводящих свойств наноструктурной керамики на основе диоксида циркония, независимо от количества стабилизирующего оксида, при длительном температурном воздействии при 850 °С в течение 1200 ч, что позволит применять наноструктурную керамику в электрохимических устройствах.

В диссертации установлено влияние соотношения исходных порошков в смеси, дисперсности, параметров спекания керамического материала на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами CaO и MgO на получение наноструктуры, отвечающей за увеличение термостойкости, по сравнению с керамикой на основе диоксида циркония, стабилизированного одним из указанных стабилизирующих оксидов.

Практическая значимость представленных результатов состоит в том, что определены условия получения порошков на основе ZrO_2 химическими методами осаждения с оптимальными свойствами для синтеза и спекания керамических материалов с наноструктурой, отвечающей за повышение проводящих и термомеханических свойств, по сравнению со свойствами материалов с макроструктурой.

Разработан керамический материал на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$, применяемый для изготовления чувствительных элементов для датчиков концентрации кислорода в жидкометаллическом теплоносителе ядерного реактора, износостойких деталей в качестве элементов для датчиков диэлектрической проницаемости, плунжеров топливных насосов и пинов для контактной сварки.

Разработан керамический материал на основе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$, применяемый для изготовления твердых электролитов электрохимических устройств – датчиков парциального давления кислорода.

Разработан новый термостойкий материал на основе $ZrO_2 - MgO - CaO$ и способ его изготовления методом изостатического прессования с двухстадийным спеканием и получением наноструктуры, отвечающей за стойкость к термоудару при контакте с расплавами металлов и сплавов при (1570-1800) °С. Материал применяется для изготовления термостойких изделий: тиглей, втулок, пробирок, сопел, дозаторов и огнеупорных секторов с $T_{\text{экспл}} = 2000$ °С.

Практическая значимость работы весомо подтверждается получением Кораблевой Е.А. с соавторами 6 патентов РФ. Разработанные автором материалы рекомендуются к применению в таких наукоемких отраслях промышленности, как атомная энергетика, металлургия, производство и эксплуатация электрохимических устройств, изготовление широкого спектра композиционных керамических функциональных материалов и изделий.

С результатами работы следует ознакомить ведущие государственные корпорации и частные фирмы, работающие в указанных отраслях (Ростех, Росатом, Минпромторг и др.)

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием апробированных методов и методик исследования.

В рамках настоящей диссертационной работы применялись следующие методы исследования: лазерной дифракции, БЭТ, рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы, четырехзондовый метод измерения удельного электрического сопротивления, определения коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) при статическом трехточечном изгибе образцов с надрезом, определение термостойкости по появлению трещины и разрушению заготовки при теплосменах 1300°C – вода.

В работе применялись пленочное литье, холодное изостатическое прессование (ХИП). Спекание проводили в одну стадию и двух стадийным способом с высоким темпом нагрева и охлаждения. Измерение размеров кристаллитов и образование метастабильных фаз измеряли методом РФА.

Все основные результаты и положения, полученные в диссертационной работе, опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК и в докладах научных конференций различного уровня. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата технических наук. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, иллюстрирована 63 рисунками и 20 таблицами. Список используемых источников литературы содержит 92 наименования. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, обсуждение результатов), основных выводов и списка используемых источников литературы, приложений.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи научных исследований, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведен список публикаций и патентов по теме диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены механизмы ионной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония системы $ZrO_2 - Y_2O_3$, представлен обзор материалов, рассматриваемых способы повышения ионной проводимости керамики системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ за счет сохранения наноструктуры, представлены данные о сложности и взаимосвязанности процессов протекающих при формовании и спекании керамики из нанокристаллических порошков, данные о зависимости наноструктуры от скорости нагрева до максимальной температуры при которой происходит максимальное уплотнение и от скорости охлаждения после спекания.

Представлен обзор литературных источников, патентов, касающихся возможности синтеза наноструктурной керамики на основе систем $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$ с повышенными значениями термостойкости при контакте с расплавами металлов при высокотемпературном применении.

Во второй главе приведены данные об исходных материалах и методах исследования. Описаны оборудование и технология получения нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония. Приведены методики измерения дисперсности частиц – гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции, измерения пикнометрической плотности, удельной поверхности, представлены результаты определения размера частиц методом сканирующей электронной микроскопией, рентгенографическим анализом.

Приведены результаты проведения помола агломератов и измерения свойств нанокристаллических порошков систем $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$. Порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидами иттрия и магния, были изготовлены на АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина» методом совместного химического осаждения из солей в виде нерастворимых гидроксидов с последующим переводом их в гомогенную смесь оксидов.

В работе были определены условия получения химически осажденных нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ с высокой активностью к спеканию и оптимальными размерами агломератов для сохранения наноструктуры (до 100 нм) после спекания.

В качестве технологии позволяющей сохранить наноразмерность кристаллитов в работе была применена планарная технология включающая следующие технологические операции: пленочное литье, нанесение электродных покрытий трафаретной печатью, изостатическое прессование пленок для получения монолита и последующее удаление связующих с одновременным окончательным спеканием.

В качестве технология получения наноструктурной термостойкой керамики на основе $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$. Была выбрана технология, включающая технологические операции: приготовление пресс порошка, холодное изостатическое прессование и двух стадийное спекание в областях метастабильных фаз. Для выполнения цели исследования получения наноструктурной керамики с повышенной термостойкостью в работе приготовили смеси порошков в соотношении 100/0; 20/80; 25/75; 30/70; 40/60; 70/30; 80/20 0/100 ЧСДЦ (CaO) и ЧСДЦ (MgO) соответственно на стадии приготовления пресс порошка.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований процессов фазообразования, формирования плотной наноструктуры при спекании керамики из химически осажденных порошков на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$. Приведены результаты исследования по определению оптимальных свойств исходных порошков для получения плотных пленок толщиной до 200-250 мкм методом литья на движущуюся подложку. Было проведено исследование в результате которого были определены оптимальные режимы спекания керамических пленок с плотной наноструктурой из порошков различных составов системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ с фазовым стабильным составом, который при температурном воздействии в области до 1000°C остается неизменным.

В работе представлены результаты исследования зависимости проводящих (электропроводности) свойств керамики на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$ от структуры и фазового состава керамических образцов, полученных методом пленочного литья, спеченных с различной скоростью охлаждения от максимальной температуры. Установлено на примере системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ влияние параметров спекания на процесс фазообразования и получения плотной наноструктуры с размером кристаллитов до 100 нм, позволяющей увеличить проводящие и механические свойства в 1,5 раза по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой. Исследовано влияние добавки небольшого количества Al_2O_3 1 мол % к $ZrO_2 + 4$ мол % Y_2O_3 на стадии химического осаждения. Выявлено, что добавка Al_2O_3 в сохраненной наноструктуре и при повышении дефектности при резком охлаждении влияет на фазовые превращения тетрагональной фазы в кубическую.

Далее в работе представлены результаты исследования фазовой и структурной устойчивости, проводящих свойств керамики на основе диоксида циркония при длительном температурном воздействии. В наноструктурных материалах на основе диоксида циркония наблюдается стабильность фазового состава и проводящих свойств по

сравнению с керамикой со макроструктурой, спеченной при медленном нагреве и охлаждении. В результате проведения длительных температурных испытаний при 850°C в течение 1200 ч у керамики на основе диоксида циркония с добавкой 4, 8 мол% оксида иттрия, спеченной при высоких темпах нагрева и охлаждения выявлены фазовая устойчивость и стабильность проводящих свойств.

В этой же главе представлены результаты исследования процессов фазообразования, спекания и формирования термостойкой наноструктуры в системе $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$. Установлено, что термостойкая структура на основе диоксида циркония с наноструктурными элементами, полученная двух стадийным спеканием, стабилизированного оксидами магния и кальция, образуется при условии, что содержание кубической фазы составляет более 70 %. Разработан термостойкий материал на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами кальция и магния и способ его изготовления методом изостатического прессования с двух стадийным спеканием и получением наноструктуры, отвечающей за стойкость к термоудару при контакте с расплавами металлов и сплавов. Применение в качестве метода формования заготовок ХИП позволило получить изделия с оптимальным значением открытой пористости (8-10%) и с термостойкой структурой, которая состоит из зерен, сжимающих друг друга, окруженных порами кластерного типа, при которой заготовки выдержали максимальное количество до 15 раз без трещин и разрушения теплосмен (1300 °C – вода).

В заключении представлены основные выводы диссертационной работы.

Замечание по работе.

1. В таблице 6 – Свойства порошка ЧСДЦ (CaO), полученного вибропомолом, видимо, потеряны данные о размерах ОКР, хотя в пояснении к таблице они упоминаются. Можно ли в таком случае называть эти порошки нанодисперсными?

2. Используемые автором термин «Электропроводимость» не совсем корректен, следовало бы применять понятие «Электропроводность».

3. На стр. 128 диссертации автор пишет: «Самыми термостойкими, которые выдержали до 15 теплосмен, получились заготовки изделий с соотношением смеси (25-40) мас% ЧСДЦ – CaO и имеющего размер частиц от 8 до 15 мкм с (60-75) мас% ЧСДЦ - MgO и имеющего размер частиц от 2 до 5 мкм более 75% (рисунок 61)». Эти утверждения недостаточно точно коррелируются с данными рисунка 61 и таблицы 20. Там же, «На рисунке 57 представлены результаты полученной открытой пористости... – на рисунке 57 нет данных по пористости.

4. В выводах (стр. 133) автор утверждает, что «Применение в качестве метода формования заготовок ХИП позволило получить изделия с оптимальным значением открытой пористости (8-10%) и с термостойкой структурой...». Неясно, как метод ХИП влияет на эти параметры.

Приведенные замечание в основном носит дискуссионный характер, в целом не затрагивают основных результатов работы и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение.

Поставленная цель – проведение исследований физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе диоксида циркония из нанокристаллических порошков и получения наноструктуры, отвечающей за повышение проводящих и термостойких свойств керамики при температурном применении, достигнута. Содержание и объем автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы и опубликованным автором печатным работам.

Таким образом, ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» считает, что диссертационная работа Кораблевой Е.А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании наноструктурных материалов на основе диоксида циркония изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

В диссертационной работе представлены результаты исследований, которые являются основой разработки целого ряда материалов и изделий различного назначения, при этом достигнутые показатели их свойств соответствует мировому уровню.

Диссертация полностью соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Кораблева Елена Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация, автореферат и отзыв на диссертацию Кораблевой Елены Алексеевны рассмотрены и одобрены на заседании кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», протокол № 2 от 15 апреля 2021 г.

Отзыв подготовил профессор, заведующий кафедрой, д.т.н. (специальность 05.07.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов).



Пантелеев Игорь Борисович

Тел: 8(812) 494-93-75; E-mail:panteliev@technolog.edu.ru