

ОТЗЫВ

официального оппонента Ломоновой Елены Евгеньевны на диссертационную работу Кораблевой Елены Алексеевны на тему «Физико-химические закономерности синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 », представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Материалы на основе диоксида циркония обладают целым комплексом уникальных оптических, механических и электрических характеристик. Эти тугоплавкие оксидные материалы привлекают внимание из-за возможности их применения в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и датчиках кислорода в разных средах, высокотемпературной конструкционной керамики, защитных и термобарьерных покрытиях, многофункциональных материалов в устройствах микроэлектроники, в медицине в качестве биоинертных материалов для имплантатов, протезов, медицинского инструмента.

Работа посвящена вопросам создания новых функциональных наноструктурных керамических материалов на основе диоксида циркония с повышенными значениями проводящих и термомеханических свойств, требуемых для новых технических объектов:

- электрохимических устройств (ЭХУ) на основе твердых электролитов из диоксида циркония: датчиков кислорода для газовых сред и расплавов металлов для оптимизации и контроля процессов в энергетических ядерных установках; (ТОТЭ) для получения эффективной электрической энергии с использованием дешевого природного топлива;

- установок для получения металлических порошков для 3 Д - принтеров из расплавов металлов с заданными свойствами, в которых требуются термостойкие керамические материалы, выдерживающие тепловое нагружение в области температур (1580-1800)°С без разрушения и потери эксплуатационных свойств.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) - электрохимическое устройство, обеспечивающее эффективное преобразование химической энергии в электрическую и более низкие выбросы, чем другие методы производства электроэнергии. Для ТОТЭ и высокочувствительных датчиков концентрации кислорода в различных средах, в том числе и агрессивных, требуются твердые электролиты, сочетающие высокую кислород-ионную проводимость, химическую инертность и повышенные механические характеристики. По сочетанию этих характеристик легированный диоксид циркония на данный момент является лучшим электролитным материалом. На электро- теплофизические и механические характеристики этого материала в большой степени влияют не только состав и структура твердых растворов, но также технология синтеза керамического материала, определяющая его микроструктуру, то есть соотношение объемных характеристик зерна и свойств межзеренных границ. Поэтому исследования, проведенные при выполнении работ по теме диссертации Кораблевой Е.А., будут способствовать развитию технологии керамических материалов на основе диоксида циркония, что является весьма актуальным для развития отечественных отраслей техники, связанных с конкретными применениями этого материала. Актуальным является и создание новых материалов для развития аддитивных технологий, которые могут обеспечить возможность использования этой современной технологии для изделий из тугоплавких материалов. Поэтому разработка технологии новых высокотемпературных термостойких керамических материалов для получения металлических порошков для 3D-принтеров также весьма перспективна. Таким образом, диссертационная работа Кораблевой Е.А., целью которой является проведение исследования физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе диоксида циркония из нанокристаллических порошков и получение материала с наноструктурой, отвечающей за повышение проводящих и термостойких свойств керамики, является в настоящее время актуальной и перспективной.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (92 наименования) и приложения. Общий объем работы составляет 162 страницы машинописного текста, включая 63 рисунка и 20 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертационной работы и выбор в качестве основных объектов исследования технологии новых керамических материалов на основе диоксида циркония с повышенными значениями проводящих свойств, а также керамических материалов с повышенной термостойкостью, способных выдерживать тепловое нагружение в области температур (1580-1800)°С без разрушения и потери эксплуатационных свойств. Определены цели и задачи научных исследований, сформулированы основные выносимые на защиту положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы, обоснована ее достоверность. Выбрана методология диссертационного исследования, основанная на изменении электро- и теплофизических характеристик, связанных с условиями получения наноструктурированных керамических материалов. Приведены методы, использованные при проведении исследований этих характеристик. Отмечен личный вклад соискателя в выполнение исследований, приведены сведения об апробации работы и имеющиеся публикации и патенты по теме диссертационной работы.

В первой главе, посвященной обзору литературы по тематике диссертационной работы, рассмотрены механизмы ионной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония системы $ZrO_2-Y_2O_3$. Большое внимание уделено влиянию нано- и микроструктуры на ионную проводимость керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$. Приведены работы, в которых показано, что при сохранении наноструктуры в процессе синтеза керамики происходит изменение свойств твердого электролита по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой. 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. Показаны противоречия и проблемы, существующие при исследовании влияния технологических режимов на структурные факторы и свойства нанопорошков и керамических материалов. Так, несмотря на большое число публикаций, посвященных структуре и свойствам керамических материалов, полученных различными методами, не выяснено влияние размерности исходных кристаллитов в порошке на фазообразование и свойства спеченной керамики. Не установлено, как влияет размер кристаллитов керамического материала на стабильность его характеристик при длительном температурном воздействии.

Автором 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.

В заключение литературного обзора приведено обоснование необходимости дополнительных исследований, сделан выбор объектов исследования, обоснована постановка цели и задач исследования, сделан выбор направлений исследования по изучению зависимости «состав – свойства нанопорошка – наноструктура керамики – свойства изделия».

Во второй главе приведены данные об исходных материалах и методах синтеза и исследования порошков и керамических материалов. В работе использовано высокотехнологичное оборудование для получения нанокристаллических порошков и керамических материалов на их основе. Автором диссертационной работы использован целый ряд современных методов анализа и соответствующего им оборудования для исследования фазового состава, структуры материалов, оценки характеристик порошков и керамики на всех этапах их получения, что обеспечивает надежность и достоверность результатов исследования.

В работе определены условия получения химически соосажденных нанокристаллических порошков в системе ZrO_2 – Y_2O_3 с высокой активностью к спеканию и оптимальными размерами агломератов для

сохранения наноструктуры с размерами кристаллитов до 100 нм после спекания. Для получения нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ был выбран метод соосаждения аморфных осадков (гидроксидов) из растворов реагентов (растворы хлористых солей). Для получения исходного порошка диоксида циркония стабилизированного оксидом магния был использован твердофазный способ совместного осаждения из твердой смеси хлористых солей циркония и магния, позволяющий получать порошки и керамику с заданным химическим составом твердого раствора. Проанализированы причины агломерации наночастиц порошка и оптимизированы процессы удаления физической и химической связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды. Показана необходимость дополнительной дезагрегации частиц порошков с помощью механической активации и измельчения промежуточных соединений гидроксидов, оптимизированы их режимы. Определен режим термообработки смеси порошков гидроксидов для синтеза твердых растворов на основе диоксида циркония путем твердофазного спекания. Это позволило получить порошки диоксида циркония с заданным уровнем размеров агломератов, размеров кристаллитов, гранулометрическим составом, пикнометрической плотностью, удельной поверхностью, фазовым и химическим составом.

Порошки диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, получали путем помола кусков материала, предварительно синтезированного в расплаве с использованием индукционного нагрева. Отработаны режимы получения и охарактеризованы свойства исходных порошков для синтеза керамических материалов.

В качестве технологии позволяющей сохранить наноразмерность кристаллитов керамического материала в работе была применена планарная технология, включающая следующие технологические операции: пленочное литье, изостатическое прессование пленок для получения монолита и последующее удаление связующих с одновременным окончательным спеканием. Используются различные режимы спекания, необходимые для

оптимизации этого процесса, обеспечивающего сохранение размеров нанокристаллитов и получение керамического материала с размером зерна не выше 100 нм. Проведена оценка функциональных и физико-химических свойств спеченных образцов, включая измерение ионной проводимости, плотности, открытой пористости, водопоглощения образцов после спекания, критического коэффициента интенсивности напряжений.

В качестве технологии 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 двухстадийное спекание в областях метастабильных фаз. Использованы разные составы и режимы технологических этапов изготовления термостойкой керамики, проведено исследование фазового состава, структуры, термостойкости и физико-химических свойств полученной керамики.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов фазообразования при спекании плотной наноструктурной керамики из химически осажденных порошков на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$. Приведены результаты исследования по определению оптимальных характеристик исходных порошков для получения плотных пленок толщиной до 200-250 мкм методом литья на движущуюся подложку. Были определены оптимальные режимы спекания керамических пленок с плотной наноструктурой из порошков диоксида циркония с разной концентрацией оксида иттрия. Для этого были проведены исследования линейной усадки образцов керамических пленок различных составов при спекании от 900°C - до 1650°C, позволившие выбрать диапазоны температур наиболее активного спекания. Оптимизация режимов спекания, включающая скорость нагрева, время выдержки и скорость охлаждения, проводилась по критериям предельных размеров кристаллитов, величине относительной плотности, фазового состава, электро- и теплофизических свойств керамического материала. Установлены режимы спекания, позволяющие получать наноструктурный керамический материал с размером кристаллитов до 100

нм. Представлены результаты исследования электропроводности и механических свойств (вязкости разрушения) керамики на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ в зависимости от структуры, фазового состава, режимов спекания. Получены материалы, характеризующиеся величинами удельной электропроводности более чем 2 раза и вязкости разрушения в 1,5 раза выше по сравнению с характеристиками керамики с макроструктурой.

Исследовано влияние введения небольшого количества добавки 1 мол% оксида алюминия в состав частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2+4\text{мол}\% Y_2O_3$ на стадии химического осаждения. Установлено, что добавка Al_2O_3 способствует сохранению наноструктуры и увеличению содержания кубической фазы в режиме резкого охлаждения при спекании, что приводит к увеличению электропроводности материала.

Автором получены результаты показывающие, что в наноструктурных материалах на основе диоксида циркония наблюдается стабильность фазового состава и проводящих свойств при 850°C в течение 1200 ч по сравнению с керамикой, которая была спечена при медленном нагреве и охлаждении.

В этой же главе автором представлены результаты исследования процессов фазообразования и формирования термостойкой наноструктуры керамического материала в системе ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO , полученной двухстадийным спеканием. Показано, что структура термостойкой керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом магния и кальция, формируется при условии содержания кубической фазы более 70 % в синтезированном материале. Характер структуры полученного материала с наноструктурными элементами обеспечил его стойкость к термоудару при контакте с расплавами металлов и сплавов.

Выбор целого комплекса современных, высокоинформативных методов исследования и анализ полученных результатов показывает высокую квалификацию автора диссертационной работы в области разработки

технологии керамических материалов и исследовании широкого спектра их характеристик.

В ходе выполнения работы автором диссертации получен целый ряд важных результатов, обладающих **научной новизной**. К наиболее значимым новым результатам относится определение оптимальных характеристик исходных порошков на основе ZrO_2 , которые являются обязательным условием для получения плотной спеченной керамики с размерами кристаллитов не более 100 нм. Новым и важным результатом является то, что для изготовления такой керамики установлена возможность повышения активности к спеканию исходных порошков путем проведения дополнительной дезагрегации промежуточных продуктов химической реакции (гидроксидов). Новый результат получен и при изучении влияния режимов спекания на процессы фазообразования при получении плотной наноструктурной керамики. Автором установлено, что путем оптимизации режимов спекания возможно улучшить величину удельной электропроводности материала более чем в 2 раза и вязкость разрушения в 1,5 раза по сравнению со свойствами керамики, имеющей размеры зерна 3 мкм и выше. В результате исследования влияния легирующей добавки оксида алюминия, автором установлено, что его введение до 1 мол% при синтезе плотной керамики состава ZrO_2 - 4 мол % Y_2O_3 приводит к сохранению размеров кристаллитов, а быстрая скорость охлаждения во время синтеза способствует увеличению содержания кубической фазы в материале в присутствии Al_2O_3 и, соответственно, улучшает проводящие свойства такой керамики по сравнению со свойствами плотной керамикой того же состава, но без добавки оксида алюминия. В результате исследования фазового состава, транспортных и механических характеристик полученного нового наноструктурного керамического материала были установлены повышенная фазовая, структурная устойчивость и стабильность проводящих свойств при длительном температурном воздействии, что позволяет успешно применять такую керамику в электрохимических устройствах.

Одним из важных результатов является получение новой термостойкой керамики на основе диоксида циркония, для чего определены состав и условия получения керамики с заданной структурой, отвечающей за увеличение термостойкости. Определено, что оптимальным составом термостойкой керамики является диоксид циркония, стабилизированный двумя оксидами: CaO и MgO. Условия получения новой термостойкой керамики включали методику синтеза нанопорошков, определение соотношения исходных порошков в смеси, дисперсность, параметры спекания.

Практическая значимость представленных результатов состоит в том, что определены условия получения порошков на основе ZrO_2 методами химического осаждения с оптимальными свойствами для синтеза твердых растворов на основе диоксида циркония и спекания керамических материалов с сохранением наноструктуры, 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 $(1570-1800)^\circ C$. Материал применяется для изготовления термостойких

изделий: тиглей, втулок, пробирок, сопел, дозаторов и огнеупорных секторов с $T_{\text{экспл}} = 2000^{\circ}\text{C}$.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, с использованием апробированных современных методов и методик исследования. Обоснованность результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ, воспроизводимостью их результатов, а также результатом сравнения полученных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной технической литературе. Все это дает обоснование считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

Все основные результаты и положения, полученные в диссертационной работе, опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК и в докладах на Международных, Всероссийских и региональных научных конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

По работе есть ряд замечаний и вопросов.

1. В обзоре литературы по сравнению с характеристиками керамических твердых электролитов на основе диоксида циркония менее полно представлена информация о механизмах повышения термостойкости керамических материалов, выдерживающих термоудар при контакте с расплавами металлов, особенностях их структуры и возможных способах получения термостойкого керамического материала.
2. В главе 2 в исследовании при получении термостойкой наноструктурной керамики в качестве способа формования выбрано холодное изостатическое прессование (ХИП). При этом отсутствует обоснование выбора, связанное с преимуществами ХИП перед другими способами формования заготовок термостойких изделий с заданным уровнем свойств.
3. Отсутствует список сокращений, что было бы более удобно при чтении диссертации.

4. Построение некоторых фраз в тексте диссертации вызывает вопросы с точки зрения правильности русского языка, но это, скорее всего, связано с профессиональной терминологией керамистов (например, «спекание плотной наноструктуры в керамике»)

Сделанные замечания не умаляют достоинств настоящей работы, выполненной на высоком научном уровне. Они не затрагивают основных защищаемых положений и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Кораблевой Е.А.

В целом можно сделать вывод, что диссертационная работа Кораблевой Е.А. является целостным завершённым исследованием, имеющим большое научное и практическое значение.

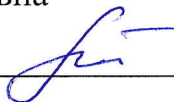
Диссертационная работа Е.А. Кораблевой вносит существенный вклад в решение проблемы создания новых керамических материалов с заданными свойствами. В результате комплексных исследований, выполненных в диссертационной работе, разработан целый ряд керамических материалов и изделий различного назначения, достигнутые показатели их эксплуатационных свойств, которые соответствует мировому уровню. Разработанные материалы применяются на предприятиях авиационной, металлургической отрасли, атомной энергетики, порошковой металлургии.

Учитывая новизну и актуальность проведенных исследований, теоретическую и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Кораблевой Е.А. на тему «Физико-химические закономерности синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 », по своему объему, научно-практическому уровню, по новизне, достоверности и востребованности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842(с изменениями от 2 августа 2016г.). Диссертационная работа является законченной научно-

квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технические разработки, имеющие существенное значение для экономики страны. Все результаты, приведенные в диссертационной работе получены лично автором, заимствованные данные отмечаются ссылками на литературные источники.

Автор диссертационной работы, Кораблева Елена Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент, доктор технических наук,
заведующая лабораторией ОНТ НЦЛМТ ИОФ РАН
Ломонова Елена Евгеньевна



Ломонова Елена Евгеньевна, доктор технических наук, специальность 05.27.06: «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», заведующая лабораторией ОНТ НЦЛМТ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр "Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук" ИОФ РАН,
адрес организации: 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д.38

Тел: (499)503-87-86, e-mail:elomonova@mail.ru

Подпись Е.Е. Ломоновой удостоверяю

ВРИО учёного секретаря ИОФ РАН, г.ф.-м.ч.



Глушков В.В.

14.04.2021.