

ОТЗЫВ

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

Создание новых технических объектов (электрохимических устройств на основе твердых электролитов, установок для получения металлических порошков для 3D принтеров из расплавов металлов) требует получения новых функциональных керамических материалов. Применяя методы материаловедения, нанотехнологии для материалов систем ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO возможно получать новую функциональную керамику.

Поэтому диссертационная работа Кораблевой Е.А., посвященная вопросам исследования синтеза и спекания наноструктурной керамики на основе диоксида циркония с повышенными значениями электрофизических, механических и термомеханических свойств, требуемых для вышеперечисленных объектов, поэтому данная работа является **актуальной и перспективной**.

Основные результаты работы

Во введении автор обосновывает актуальность проведенных исследований, формулирует цель и задачи научных исследований, показывает научную новизну и практическую значимость результатов работы.

В первой главе автором рассмотрены механизмы ионной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония системы ZrO_2 - Y_2O_3 , представлен обзор материалов, 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.

Автор диссертационного исследования представил обзор литературных источников, касающихся возможности синтеза наноструктурной керамики на основе систем ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO с повышенными значениями термостойкости при контакте с расплавами металлов для высокотемпературного применения.

В работе автор обосновала необходимость дополнительных исследований в области синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 с целью повышения проводящих и термостойких свойств и правильность выбора объектов исследования.

Во второй главе приведены данные об исходных материалах и методах исследования, описаны технологии и высокотехнологичное оборудование для получения нанокристаллических порошков, керамических материалов и изделий на их основе, которые были использованы автором в диссертационной работе. В работе автор применяет современные технологии: химические методы получения порошков, пленочное литье, изостатическое прессование.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований процессов фазообразования, формирования плотной наноструктуры при спекании керамики из химосажден-

ных порошков на основе $ZrO_2-Y_2O_3$. В работе приведены результаты исследования по определению оптимальных свойств исходных порошков для получения плотных пленок толщиной до 200-250 мкм методом литья на движущуюся подложку.

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

В результате исследования автор диссертации выявила, что в наноструктурных материалах на основе диоксида циркония наблюдается стабильность фазового состава и электрофизических свойств по сравнению с проводимостью стандартной керамики, спеченной при медленном нагреве и охлаждении.

В результате исследования процессов фазообразования, спекания и формирования термостойкой наноструктуры в системах ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO автор выявила, что термостойкая структура на основе диоксида циркония с наноструктурными элементами, полученная двухстадийным спеканием, стабилизированного оксидами магния и кальция материала, образуется при условии, если содержание кубической фазы составляет более 70 %. Автором разработан термостойкий материал на основе диоксида циркония, стабилизированный оксидами кальция и магния и способ его изготовления методом изостатического прессования с двухстадийным спеканием и получением материала с наноструктурой, стойкого к термоудару при контакте с расплавами металлов и сплавов.

Выбор используемых методов исследования и анализ полученных результатов указывают на высокую квалификацию Кораблевой Е.А. в области получения функциональных керамических материалов.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна полученных результатов диссертационной работы Кораблевой Е.А. заключается в следующем:

Установлены оптимальные свойства исходных порошков на основе ZrO_2 , что является обязательным условием для получения плотной керамики с размерами кристаллитов до 100 нм после спекания: размер кристаллитов основной фазы до 40-45 нм; форма частиц сферическая; пикнометрическая плотность не менее 99 % от истинной; размер агломератов до 75 % не более 2-3 мкм.

Установлена возможность повышения активности при спекании 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, что позволяет увеличить электрофизические и механические свойства в 1,5 раза по сравнению со стандартной керамикой.

Установлено, что введение добавки оксида алюминия до 1 мол. % к ZrO_2 (4 мол % Y_2O_3) с сохраненной наноструктурой при повышении дефектности при высокой скорости охлаждения увеличивает содержание кубической кристаллической фазы и электропроводность, по сравнению со свойствами ZrO_2 (4 мол % Y_2O_3) без добавки.

Выявлены фазовая и структурная устойчивость, а также стабильность электрофизических 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.

Установлено влияние соотношения исходных порошков в смеси, дисперсность, параметров спекания керамического материала на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами CaO, MgO на формирование наноструктуры. Такой материал характеризуется повышенной термостойкостью, по сравнению с керамикой на основе диоксида циркония, стабилизированной одним оксидом MgO или CaO.

Практическая значимость

Практическая значимость результатов диссертационного исследования Короблевой Е.А. состоит в том, что определены условия получения порошков на основе ZrO_2 методом химического осаждения с оптимальными свойствами для синтеза и спекания керамических материалов с наноструктурой, характеризующихся повышенными электрофизическими и термомеханическими свойствами, по сравнению со свойствами стандартной керамики на основе ZrO_2 .

Разработан керамический материал на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, применяемый для изготовления чувствительных элементов 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, работающих при температуре 2000 °С.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы

Структура и логика изложения соответствует поставленным в диссертационной работе задачам исследования. Достоверность материалов, изложенных в диссертационной работе Кораблевой Е.А., подтверждается большим количеством экспериментальных результатов, полученных на современном аттестованном оборудовании, использованием апробированных методов и методик исследования.

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 диссертационной работы.

На отзыв представлены автореферат и диссертационная работа объемом 162 страницы, включающая 63 рисунков и 20 таблиц. 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, приложений.

Замечания по работе:

1. В работе установлено влияние параметров спекания (температура нагрева и охлаждения) в материалах на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ на электропроводность и механические свойства, в частности, увеличение в 1,5 раза по сравнению со свойствами стандартной керамики на основе ZrO_2 . Из текста диссертации не ясно, чем объясняется увеличение механических свойств материала?

2. В работе автор не поясняет как у исходных стабилизированных порошков диоксида циркония (марка TR 4-1) после 24 ч помола меняется фазовый состав (увеличивается количество кубической фазы) и снижается плотность (табл. 10, стр. 75)?

3. В таблице 10 на стр. 80 и в таблице 11 на стр. 81 «Результаты измерения химического состава исходных порошков» количество компонентов в стабилизированных порошках ZrO_2 не соответствует 100 %;

4. Порошки после 6 ч вибропомола имеют меньший размер частиц, но их удельная площадь поверхности уменьшается (табл. 13, стр. 82);

5. На рис. 34, стр. 99 представлены фотографии заготовок втулок и тиглей, автор на рисунке не показал линейку размеров, из-за чего невозможно оценить габариты получаемой продукции;

6. Результаты изучения фазового состава материала К8 (рис. 44 а и б) автором никак не прокомментированы;

7. Автор не поясняет как для некоторых материалов заготовок тиглей (табл. 20, стр. 126) при одинаковом фазовом составе, при равной плотности, пористость материалов отличается?

8. Правильнее в работе использовать термин не «проводящие свойства», а «электрофизические»;

9. Автор не пишет на скольких образцах проводились измерения электропроводности и механических свойств;

10. Также надо отметить, что в работе присутствует большое количество опечаток, не согласованных предложений и ошибок.

Заключение

Вышеуказанные замечания не снижают научный уровень работы и не влияют на ее положительную оценку. Полученные результаты диссертационного исследования Кораблевой Е.А. обладают научной новизной и имеют прямое практическое применение.

Диссертационная работа Кораблевой Е.А. на тему «Физико-химические закономерности синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 », является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне и полностью соответствует паспорту специальности 05.17.11 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842. Автор диссертационной работы, Кораблева Елена Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Старший научный сотрудник лаборатории
кремнийорганических соединений и материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
доктор технических наук, по специальности 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Сергей Николаевич Перевислов

Адрес ИХС РАН: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Тел. отд. кадров ИХС РАН: 8(812) 328-85-78

Тел. сот.: 8(904) 551-49-55

E-mail: perevislov@mail.ru

Подпись Перевислова С.Н. заверяю,

Заместитель директора
по научной работе, к.х.н.



Н.Г. Тюрнина