

УТВЕРЖДАЮ
ФГБОУ ВО «Новосибирский
государственный технический университет»

д.т.н., профессор А.Г. Вострецов



2020 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» на диссертационную работу Клевцовой Екатерины Владимировны по теме «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ $ZrO_2-Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ, И КЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

Актуальность темы выполненной работы

Высокодисперсные порошки оксидов металлов находят всё большее применение в производстве различных типов керамик. Технологии получения должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемыми морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава. Перечисленные характеристики в значительной степени определяют последующие стадии технологического процесса, а в, конечном итоге – микроструктуру керамики.

В настоящее время одним из распространенных методов синтеза является метод обратного совместного осаждения.

Полученные обратным осаждением порошки стабилизированного диоксида циркония характеризуются широким распределением частиц по размерам и их способностью агломерироваться в процессе дальнейших обработок. Поэтому предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в технологии получения наноразмерных порошков.

К настоящему времени изучено влияние ультразвуковой обработки в процессе получения оксидных порошков на основе диоксида циркония методом обратного осаждения на стадиях получения сформированного гелеобразного осадка, сухого осадка $(Zr, Y)OH$, отожженных порошков. Установлено, что использование ультразвуковой обработки на данных стадиях не позволяет достичь полного предотвращения агломерации частиц и добиться высокой гомогенности по гранулометрическому составу, поскольку образование агломератов происходит еще на стадии осаждения частиц. Однако такие данные отсутствуют. В связи с этим в рамках данной работы предложен способ получения оксидных порошков методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей в раствор осадитель.

Другая проблема, рассмотренная в данной работе, заключается в том, что длительное хранение порошков может существенно изменять их структуру и свойства. Этот факт необходимо учитывать при последующем синтезе керамических изделий на их основе. Вопрос о влиянии длительного хранения порошков на структуру и свойства керамики, на сегодняшний день, практически не существует, однако является весьма необходимым и актуальным.

ИФПМ СО РАН	
« 21 »	АПР 2020
вх. №	2104 20/1 сэд
индекс	201 г.

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Клевцовой Екатерины Владимировны состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, четырех разделов, заключения, списка использованных источников, включающего 195 наименований, и одного приложения, и изложена на 171 странице.

Во *введении* обоснована актуальность темы исследований, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту; определяется научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования. Дается обзор проектов и программ, в рамках которых выполнена работа и ее апробация. Описаны личный вклад соискателя, структура и объем диссертации.

В *первом разделе* представлены результаты аналитических исследований литературных источников, касающихся методов получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов, особенностей влияния ультразвукового воздействия и процесса старения на морфологию, структуру, фазовый состав оксидных порошков, в частности $ZrO_2-Y_2O_3$, способов получения керамических материалов на основе ZrO_2 , и особенностей их деформационного поведения.

Во *втором разделе* описаны параметры синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, приведены условия компактирования и спекания образцов керамики на основе диоксида циркония, описаны методики экспериментальных исследований морфологии, структуры и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ и керамики на их основе.

В *третьем разделе* приведены результаты исследований морфологии частиц, свойств и структурно-фазового состояния порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига, изучены фазовые переходы и процесс роста зерен при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К).

В *четвертом разделе* приведены данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамических материалов на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$.

Диссертация завершается основными выводами, перечнем используемой литературы, в который включены основные публикации по теме диссертации и приложением. В *приложении* описаны перспективные области применения керамических материалов на основе $ZrO_2-Y_2O_3$.

Научная новизна полученных результатов

В работе получен ряд новых научных результатов, наиболее важными являются:

1. Впервые получены порошки $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного химического осаждения с применением УЗО в процессе осаждения, на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель.

2. Выявлено, что увеличение температуры отжига ($T_{отж.}$) порошков $ZrO_2-3 \text{ мол.}\%Y_2O_3$ приводит к уменьшению среднего размера их частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна ZrO_2 при отжиге таких порошков определяется преимущественно поверхностной диффузией.

3. Определено, что фазовый состав синтезированных порошков представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 , причем степень тетрагональности зависит от размера кристаллитов. При низких температурах отжига и размерах кристаллитов менее 10-12 нм происходит увеличение степени тетрагональности кристаллической решетки ZrO_2 , связанное с неоднородным распределением иттрия в процессе синтеза, выравнивающееся при последующих отжигах порошков.

4. Получены экспериментальные данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного химического осаждения, в соответствии с запатентованным способом синтеза. Выявлено, что керамика на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом обратного осаждения с применением УЗО, является более устойчивой к термическим и механическим нагрузкам, чем керамики на основе порошков, синтезированных аналогичным методом, но без УЗО.

5. Получены экспериментальные данные о фазовом составе, размерах частиц синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ после длительного хранения ($\tau=2*10^8$ с) при комнатной температуре, а также данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики из состаренных порошков. Установлено, что в процессе длительного хранения гидроксида циркония отсутствует деградация структуры и свойств порошков, закладываемых при осаждении с использованием УЗО на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель. Керамика на основе состаренных порошков обладает высокими механическими свойствами.

Теоретическая значимость работы

Результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в развитие материаловедения керамических композиционных систем, заключающийся в выявлении влияния УЗО, применяемой на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель при обратном осаждении, на структуру и свойства порошков $ZrO_2-Y_2O_3$. На основании этого могут быть определены оптимальные режимы спекания плотных керамических материалов из этих порошков.

Практическая значимость. Разработанный метод позволяет получать композиционные керамические порошки $ZrO_2-Y_2O_3$ с новыми качественно измененными свойствами. Этот метод работает для любых порошковых систем такого композиционного типа.

На основе полученного комплекса экспериментальных данных о фазовом составе, размерах частиц порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, после длительного хранения установлена возможность их практического применения. Определены структура, свойства и механические характеристики керамик на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, находящихся на длительном хранении.

На основе полученных в рамках диссертационной работы результатов могут быть сформулированы технологические условия получения нанокристаллических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ с требуемыми свойствами и характеристиками, а также подобраны режимы синтеза керамик на их основе, которые позволят получать керамические материалы под конкретные условия эксплуатации.

Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях, выпускающих керамические изделия технического назначения, в НИОКР, направленных на разработку технологии получения керамических материалов, а также использованы в образовательном процессе высших образовательных учреждений в качестве научно-методических дополнений к лекциям и практическим занятиям по курсам «Материаловедение и технологии получения современных материалов», «Физическое материаловедение».

Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и обоснованность результатов, изложенных в диссертационной работе, обеспечивается корректностью постановки цели и формулирования целевых задач. Экспериментальные исследования проведены на современном оборудовании с использованием апробированных методов и методик исследования, применением

статистических методов обработки данных, непротиворечивостью полученных данных и результатов, приведенных в литературе.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 9 печатных работах, из них 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи в изданиях Web of Science, 5 публикаций в материалах научных конференций различного уровня, а также 1 патент РФ на изобретение.

Соответствие содержания диссертационной работы указанной специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п.1 Паспорта специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)» (технические науки).

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертационной работы

Автореферат диссертационной работы полностью соответствует и отражает основное содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

1. В пункте 3.2 работы на рисунке 3.12 (стр. 95) показана зависимость среднего размера частиц (агрегатов, агломератов) от содержания стабилизатора Y_2O_3 после термической обработки при 473 К. Из текста диссертации не ясно, чем вызвано почти экспоненциальное снижение среднего размера частиц и сужение доверительных интервалов при увеличении содержания стабилизатора?

2. В пункте 3.3 работы автором приведена скачкообразная зависимость степени тетрагональности ZrO_2 от температуры термической обработки порошков (рисунок 3.18, стр. 100). Автор объясняет это первоначальной сегрегацией оксида иттрия из-за различий в скорости осаждения компонентов из раствора и его последующим диффузионным перераспределением в процессе отжига. В то же время в литературном обзоре показано, что основное преимущество метода обратного осаждения связано с получением осадков с высокой гомогенностью распределения компонентов за счет их одновременного осаждения. Таким образом, возникает вопрос, возможно ли методом обратного совместного осаждения с применением УЗО максимально исключить сегрегацию легирующего компонента и, тем самым, избежать сильных колебаний степени тетрагональности ZrO_2 ?

3. На стр. 91 изменение однородности частиц порошков по размерам при отжигах до 700 К автор связывает с процессом удаления абсорбционной воды и органических соединений. Вместе с тем на стр. 106 (пункт 3.5) автором описаны тепловые эффекты, выявленные на кривых ДСК. В тексте работы показано, что при температурах 473–653 К и 653–738 К появление тепловых эффектов может сопровождаться «активным выделением оксидов азота за счет разложения остаточных нитратов исходных солей». Вывод о выделении оксидов азота автор делает по литературным данным и данным масс-спектрометрии газов, выделявшихся при нагреве порошков. Было ли зафиксировано методом масс-спектрометрии выделение кроме оксида азота каких-либо углеродсодержащих соединений? При этом согласно методике синтеза (стр. 70) осадки шестикратно промывались и фильтровались. Возможно ли полное удаление кислотных остатков исходных нитратов на стадии промывки и фильтрации?

4. На рис. 4.4 (стр. 118) представлена микроструктура спеченной керамики, полученной из «состаренных порошков». С чем связано формирование ярко выраженного бимодального распределения зерен по размеру при температурах спекания 1673 К и 1773 К? Каким образом подобное распределение размеров зерен влияет на механические свойства керамических материалов?

5. Полученное автором значение твердости ZrO_2 керамики при экстраполяции экспериментальных значений «твердости от пористости» на «беспористое» состояние

(~21 ГПа) вызывает сомнение (стр. 136). Твердость (HV_{10}) тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия, даже при относительной плотности 99,9 % редко превышает 1200 HV_{10} (~12 ГПа). Требуется пояснение выбора математической функции, описывающей полученную в данной работе зависимость твердости от пористости керамики, и применимости этой функции для прогнозирования изменения твердости.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития страны. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы и ее основные положения.

Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное прикладное значение. Объем и содержание диссертационной работы по степени научной новизны и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (ред. от 02.08.2016 г.), а ее автор, диссертант Клевцова Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ей учёной степени.

Таким образом, представленная к защите работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук, а диссертант Клевцова Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (машиностроение).

Диссертация и автореферат Е.В.Клевцовой обсуждены на заседании кафедры материаловедения в машиностроении ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет» 16 марта 2020 г., протокол №3.


Отзыв подготовил:

Заведующий кафедрой материаловедения в машиностроении НГТУ, д-р техн. наук,
профессор



Буров
Владимир Григорьевич

Подпись Булова В.Г. заверяю
начальник ОК НГТУ



Пустовалова О.К.