ОТЗЫВ

официального оппонента
доктора химических наук Шиловой Ольги Алексеевны
на диссертацию Илелы Алфа Эдисона
«Разработка технологии получения нанопорошков оксидов алюминия и циркония и материалов на их основе методом распылительной сушки растворов и суспензий», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертационного исследования

В диссертационной работе Илелы А. Э. решается актуальная проблема повышения эффективности технологийполучения нанопорошков (НП) оксидов алюминия, циркония икомпозитных НП Al_2O_3-ZrO_2 с низкой степенью агломерации и с воспроизводимыми характеристиками, а также применения этих НП для изготовления керамических материалов. Такие нанопорошки весьма востребованы во многих высокотехнологичных отраслях (электронике, медицинской технике, автомобильной технике, авиастроении) для создания функциональных и конструкционных нанокерамик различного назначения.

Для решения проблемы соискатель применил метод нанораспылительной сушки растворов и суспензий, который позволяет без использования дополнительных компонентов-стабилизаторов, предотвратитьагрегацию наночастиц путём их быстрого извлечения из жидких сред сформированием слабосвязанных гранул.

Анализ содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, включая 70 рисунков, 37 таблиц и дополнительно 56 рисунков в трёх приложениях (подробные результаты РФА, РЭМ для исследованных модификаций НП и материалов из них). Список литературы включает 169 наименований.

Введение к диссертации сжато и логично отражает общую характеристику работы: актуальность исследований; степень разработанности темы и применяемые подходы в мире; цель работы и задачи, необходимые для её достижения. Корректно сформулированы научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость. Изложены методология работы, применённые методы исследования, личный вклад автора, позволяющие подтвердить достаточно большой объём проделанной соискателем работы. Представлены положения, выносимые на защиту. Обоснована степень достоверности результатов работы с характеристикой их апробации на многих конференциях международного и российского уровней, в публикациях.

Первая глава посвящена анализу научной литературы по тематике исследований, обсуждаются перспективы развития технологии производства нанопорошков оксидов. На основе такого анализа соискательсистематизировал характеристики порошков Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2, получаемых различными способами, корректно сформулировал цель и задачи диссертационной работы (раздел 1.4).

Вторая глава характеризует исходные реактивы, методику получения порошков оксидов нанораспылительной сушкой (НРС) растворов и суспензий с применением установки NanoSpray B-90, методики подготовки золей/суспензий соединений алюминия и циркония и получения порошков из растворов и суспензий. Описаны применённые методы исследований свойств порошков: РФА; термический анализ; РЭМ; лазерная дифракция для определения распределений размеров частиц; БЭТ, методы компактирования и спекания исследованных порошков; метод наноиндентирования; порометрия.

Методология работы основана на утверждении, что двухстадийный метод распыления сушкой с последующим отжигом позволяет относительно быстро получать НП оксидов с контролируемой морфологией и чистотой; на рабочей гипотезе о том, что в частицах, получаемых таким способом, кристаллиты прочно связаны между собой при слабой агломерации самих сферических частиц. Характеристики порошков можно варьировать, меняя природу прекурсоров (различные соли и гидроксиды). Справедливость такого подхода убедительно доказана полученными результатами, представленными в последующих главах диссертации.

Третья глава отражает проведение исследований по синтезу частиц *оксида алюминия* двухстадийным методом нанораспылительной сушки растворови суспензий с последующей термообработкой. Подробно изучено влияние аниона соли прекурсора, типа стабилизатора на морфологию, фазовый состав, размеры ОКР, удельную поверхность синтезируемых порошков Al_2O_3.

Представляет интерес изучение влияния на свойства порошка оксида алюминия способов извлечения из растворов и суспензий - методом НРС в сравнении с методом фильтрации (МФ). В результате показано, что метод НРС обеспечивает в 2-3 раза бóльшие значения удельной поверхности частиц α-Al_2O_3, сами частицы практически не коагулируют, тогда как в порошках, получаемых методом фильтрации, процессы агрегации и агломерации проходят хаотично, что способствует образованию плотных агрегатов.

Добавки таких слабо агломерированных НП Al_2O_3-НРСв качестве армирующего наполнителя к органогелю для очистки оптических стёкол показали хорошую очищающую способность, но с меньшей адгезией, чем для гелей с порошками Al_2O_3-МФ, в результате чего очищающий гель с НП Al_2O_3-

НРС гель легко отлипает от поверхности стекла, не оставляя после себя примесных компонентов. Определена оптимальная концентрация НП Al_2O_3-НРС в органогеле- 0,5%.

В четвертой главе представлены результаты исследований по синтезу частиц *диоксида циркония* двухстадийным методом НРС растворов и суспензий с последующей термообработкой. Изучено влияние добавления различных стабилизаторов (спиртов, полиэтиленгликоля, цитрат-анионов) на свойства НП ZrO_2: фазовый, химический состав, размеры ОКР.

Установлено, что применение цитрат-анионов в процессе НРС НП ZrO_2 не образуется моноклинной фазы оксида циркония, в порошке синтезируются только тетрагональная и кубическая модификации оксида циркония. Такой результат важен для воспроизводимого получения НП ZrO_2 со структурой, обеспечивающей высокие физико-механические свойства спечённой керамики.

Как и для НП Al_2O_3-НРС, показано, что частицы НП ZrO_2, полученные методом НРС, более деагломерированы по сравнению с частицами, полученными методом фильтрации.

В главе 4 также представлены результаты исследования свойств керамик, спечённых из исследуемых порошков ZrO_2 и из коммерческих порошков производства TOSOH, АО СХК. Показано, что по параметрам усадки при спекании НП ZrO_2-НРС уступает коммерческим порошкам.

В пятой главе представлены результаты исследования композиционных оксидных порошков Al_2O_3-ZrO_2, получаемых двухстадийным методом НРС из водных и цитратных суспензий.

Результаты показали, что в зависимости от соотношения оксидов алюминия и циркония методом НРС можно получать частицы различной морфологии: кристаллиты оксидов, равномерно распределенных в частице; частицы «в оболочке», состоящей из оксида циркония или смешанных оксидов (рис. 5.4).

В отличие от НРС оксида циркония, влияние лимонной кислоты наморфологию композиционных порошков Al_2O_3-ZrO_2 более существенно: использование цитратных суспензий позволяет получать более деагломеровнный продукт, появляется возможность влиять на температуру фазовых переходов.

Спекание композиционных порошков проводили двумя способами: прессованием с последующим спеканием в атмосферной печи, и искровым плазменным спеканием (SPS). Сделаны выводы, что композитная керамика, полученная из синтезированных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием при 1600°С, имеет микротвердость 15,31 ГПа и плотность 99,34%; для такой же композитной керамики, спечённой методом

SPS, значение микротвердости было 16,05 ГПа, с такой же плотностью 99,37%. Показано, что использование синтезированных методом НРС композиционных порошков Al_2O_3-ZrO_2 позволяет снизить температуру спекания на 100°С по сравнению с консолидацией таких же композитов с сопоставимыми физико-механическим свойствами из аналогичных порошков, но полученных другими способами.

В Основных выводах и в Заключении приводятся основные результаты диссертационного исследования Илелы А.Э., охарактеризованы преимущества и ограничения метода НРС для синтеза нанопорошков Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2, изложены предложения по перспективам практического применения результатов.

Основные результаты диссертации Илелы А.Э. отвечают заявленным целям диссертационного исследования.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и практических рекомендаций

Полученные результаты работы имеют научную новизну, так как расширяют и уточняют знания о закономерностях синтеза оксидных нанопорошков методом нанораспылительной сушки из различных растворов и суспензий.

Новые научные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Установлено, что метод нанораспылительной сушки позволяет получать сферические малоагрегированные частицы с контролируемой морфологией в зависимости от состава распыляемой среды. Обжиг гидроксида алюминия при 1200°С, полученного распылением его водных суспензий, обеспечивает образование плотных заполненных частиц α-Al_2O_3 (d ~ 3,5 мкм), сформированных из кристаллитов с размером ~100 нм. Обжиг сульфата алюминия при 1200°С, полученного распылением его водных растворов, обеспечивает формирование преимущественно полых сфер α-Al_2O_3(d ~ 0,8 мкм) с пористыми стенками и размером кристаллитов и пор ~100 нм; формирование пористой системы обеспечивает при отжиге выгорание продуктов аниона соли.

2. Установлено, что частицы Al_2O_3 и ZrO_2, полученные методом НРС суспензий гидроксидов, после отжига не агрегированы, а образующие их кристаллиты связаны между собой значительно прочнее, чем в порошках, выделенных из жидких сред того же состава методом фильтрации (МФ), так как соответствующие энергии активации спекания порошков E_a отличаются больше, чем на 100 кДж/моль: для Al_2O_3-МФ E_a =308 кДж/моль, для Al_2O_3-НРСE_a= 423 кДж/моль; для ZrO_2-МФ E_a=146 кДж/моль, для ZrO_2-НРС) E_a= 326 кДж/моль.

3. Установлено, что при различном соотношении гидроксидов алюминия и циркония в суспензии, получаемой методом НРС, после отжига при 1200°С получаются композиционные порошки Al_2O_3-ZrO_2 различной морфологии: при равном мольном соотношении гидроксидов синтезируются кристаллиты соответствующих оксидов, равномерно распределённые в частице; при избытке $ZrO(OH)_2$ синтезируются частицы, состоящие из ядра смешанных оксидов $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$, покрытых оболочкой из ZrO_2; при избытке $Al(OH)_3$ синтезируются частицы, состоящие из ядра кристаллитов Al_2O_3, покрытых оболочкой из смешанных оксидов $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$.

4. Установлено, что свободное спекание прессовок синтезированных композиционных порошков Al_2O_3-ZrO_2 обеспечивает консолидацию керамики с плотностью до 99,34%, сопоставимой с плотностью после более интенсивного искрового плазменного спекания (99,37%), что обусловлено однородной морфологией частиц Al_2O_3-ZrO_2, получаемых методом НРС при равном мольном соотношении $Al(OH)_3$:$ZrO(OH)_2$ = 1:1.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения, выводы, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, так как опираются на результаты статистически достоверных экспериментальных исследований, проведенных с применением комплекса современных методов исследований.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Результаты диссертационной работы Илелы А.Э. могут применяться при решении как прикладных, так и научных поисковых задач.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых результатов, дополняющих знания по процессу двухстадийного синтеза наноструктурированных порошков Al_2O_3, ZrO_2, их композиций, связанных как с разработкой методик создания прекурсоров, так и с применением способов быстрого извлечения из растворов и суспензий частиц прекурсоров для их последующей термообработки до образования оксидов. Такой подход существенно снижает или полностью исключает добавки стабилизаторов висходные системы, повышает чистоту синтезируемых порошков (снижает содержание примесей с 7–10 до 0–1 мол.%), позволяет управлять их морфологией.

Практическая значимость работы подтверждается следующими результатами:

1. Разработаны составы прекурсоров и условия получения методом НРС порошков Al_2O_3, ZrO_2 с размерами частиц от 0,8 до 3,5 мкм и кристаллитов ~100 нм. Благодаря тому, что частицы не агрегированы между собой, они

равномерно распределяются в полимерной и керамической матрицах. Синтезированные НП Al_2O_3 применены в качестве армирующей добавки полимерных гелей для очистки оптических стекол.

2. Предложен состав прекурсоров для получения слабо агломерированных порошков ZrO_2 и Al_2O_3–ZrO_2–Y_2O_3 с равномерным распределением компонентов внутри частицы. Добавка порошков ZrO_2, полученных методом НРС, к коммерческим порошкам ZrO_2–Y_2O_3 микронных размеров позволяет на 100°С снизить температуру спекания керамики. Свободное спекание прессовок синтезированных композиционных порошков Al_2O_3–ZrO_2 обеспечивает консолидацию керамики с плотностью, сопоставимой с плотностью после более интенсивного искрового плазменного спекания (≈99,4%).

Замечания по содержанию и оформлению диссертации

1. На стр.75 утверждается, что спекание НП Al_2O_3, полученного методом НРС, происходит полнее, чем спекание коммерческого порошка ALMATIS. Однако в таблице 3.8 представлена плотность керамики из НП Al_2O_3-НРС существенно меньшая, чем для керамики, спечённой из порошка ALMATIS. Чем объясняется худшая спекаемость НП Al_2O_3-НРС, имеющего достаточно высокую удельную поверхность (от 11 до 19 $м^2/г$ – табл.3.6), по сравнению с коммерческим порошком ALMATIS, содержащего лишь 6% частиц нанометровой фракции?

2. В таблицах 4.10 и 4.12 указываются образцы из порошков производства фирмы TOSOH и из порошка марки ПЦИ-8 производства АО «СХК». Какова марка порошка TOSOH, обозначающая его компонентный и фазовый состав?

3. Требует пояснения таблица 4.13 «Скорость усадки компактов в фазе активного спекания». Во втором столбце приведена не скорость усадки, а линейная усадка dl/l_0. Что означают коэффициенты *a, b*? Каков смысл численных значений, приведённых в этом столбце, в виде разности двух значений с существенно разными порядками величин?

4. На стр.75 и 76 диссертации перепутана нумерация таблиц 3.8 и 3.7, два рисунка имеют один номер 3.10.

Указанные замечания носят уточняющий характер и не подвергают сомнению общую положительную оценку диссертационной работы соискателя.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Тема диссертационного исследования соответствует паспорту специальности 05.17.11– Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

Результаты диссертационного исследования Илелы А.Э. опубликованы в 26 работах, в том числе в 6 научных статьях в журналах из списка

ВАК/индексированных в Scopus. Результаты работы доложены на многих конференциях российского и международного уровней.

Диссертация соответствует п.п. 8-12 Порядка присуждения ученых степеней в Национальной исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018 (dis.tpu.ru).

Считаю, что её автор Илела Алфа Эдисон заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент

Шилова Ольга Алексеевна

доктор химических наук (05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов),
главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел. (812)328-07-02, факс (812)328-22-41
E-mail: olgashilova@bk.ru

Подпись О.А. Шиловой заверяю
Директор ИХС РАН, д.т.н.
Кручинина Ирина Юрьевна

Подпись

« 19 » ноября 2020 г.

М. П.