

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кузьмина Руслана Изатовича «Формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов при реализации различных способов стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение

**Актуальность темы работы.** Разработка субмикронных и наноструктурированных керамических материалов является одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения. Алюмоциркониевые композиционные материалы характеризуются высокими показателями твердости, прочности, износостойкости, что обуславливает целесообразность их применения для изготовления изделий ответственного назначения. Прочность и трещиностойкость таких материалов во многом определяется кристаллическим строением диоксидциркониевой составляющей, в особенности, наличием метастабильной тетрагональной модификации диоксида циркония. Исследованиям, направленным на оценку влияния различных факторов на стабилизацию тетрагонального диоксида циркония при комнатной температуре, посвящено значительное количество исследований. В то же время, актуальными являются задачи, направленные на исследования факторов, определяющих формирование фазового состава порошков нелегированного диоксида циркония, а также механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, содержащих такие порошки.

Целью диссертационной работы Кузьмина Р. И. является выявление закономерностей формирования метастабильной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в порошках и в спеченной керамике и установление вклада метастабильных включений  $t\text{-ZrO}_2$  в формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных методом свободного спекания.

**Научная новизна работы** состоит в выявлении особенностей фазового состава порошков диоксида циркония, полученных методом химического осаждения из водных растворов  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с использованием изопропилового спирта на различных стадиях синтеза; в установлении влияния этилового или изопропилового спиртов на снижение размеров агрегатов порошков. Также автором диссертационной работы методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и растровой электронной микроскопии зафиксировано формирование гексаалюмината церия при введении нитрата церия в алюмоциркониевый композит с целью стабилизации диоксида циркония. На примере композиционной керамики, содержащей 15 об. %  $\text{ZrO}_2$ , легированного диоксидом церия, доказана высокая эффективность подхода, основанного на комбинировании механизмов стабилизации тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ -составляющей (за счет алюмооксидной матрицы и легирования).

### Практическая значимость диссертации

Проведенные в диссертационной работе исследования позволили обосновать технологические решения, обеспечивающие повышение механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных свободным спеканием. Разработана промышленная технология изготовления керамики биомедицинского назначения. Результаты работы внедрены в производство керамических эндопротезов тазобедренных суставов на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», а также использованы

при разработке составов и технологии изготовления режущей керамики и апробированы на производственных площадках АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб». Новизна полученных технических решений подчеркивается наличием четырех патентов. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе НГТУ при проведении лекций и лабораторных работ.

#### **Достоверность результатов**

Достоверность данных, полученных при выполнении диссертационной работы, обеспечивается комплексом взаимодополняющих методов исследования, проведением статистических методов оценки погрешности измерений. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным материаловедческим лабораториям. Полученные автором данные не противоречат сведениям, представленным в отечественной и зарубежной литературе по теме исследования. Основные результаты работы достаточно полно отражены в 15 научных работ, из них: 7 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 4 статьи в журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 4 публикации в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций.

#### **Анализ содержания диссертации**

На отзыв предоставлена диссертация, изложенная на 229 страницах, состоящая из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 331 источника, приложений.

**Во введении диссертации** раскрыта ее актуальность, сформулированы цель и задачи работы, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, перечислены методы исследования.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена анализу научной литературы, связанной с механизмами формирования фазового состава диоксида циркония при синтезе порошков и в структуре спеченных диоксидциркониевых и алюмоциркониевых керамических материалов. Автором проанализированы исследования отечественных и зарубежных авторов, направленных на изучение способов стабилизации тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в формирование механических свойств керамических материалов.

**Во второй главе** автором диссертации представлены способы и режимы синтезов порошков и технология получения спеченных экспериментальных образцов. Представлены методы исследования структуры, фазового состава, физических и механических характеристик исследуемых материалов.

**В третьей главе** диссертации описаны результаты исследований синтезированных порошков нелегированного диоксида циркония. Исследовано влияние среды, используемой для отмычки осадков от побочных продуктов реакции, на устойчивость неравновесной тетрагональной модификации нелегированного диоксида циркония преимущественно полученного методом прямого осаждения из 1 М водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Методами синхронного термического анализа и рентгенофазового анализа детально исследован фазовый состав получаемых порошков при нагреве до различных температур. Изучены преобразования тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную при охлаждении материала от температуры, значение которой выше температуры кристаллизации продукта осаждения. Автором диссертации установлено, что содержание фазы  $m-ZrO_2$  в синтезированных порошках после термической обработки

продуктов осаждения в диапазоне температур нагрева от 450 до 800 °С определяется температурой нагрева и скоростью охлаждения материала. Установлено, что использование этилового или изопропилового спиртов на различных стадиях синтеза способствует снижению размеров агрегатов частиц примерно на 50 %. Методом растровой электронной микроскопии детально изучена морфология сформировавшихся частиц.

**В четвертой главе диссертации** Кузьминым Р.И. изучены структура и механические свойства спеченных алюмоциркониевых керамических материалов. Материалы получены с использованием как синтезированных, так и коммерческих порошков. Проведена оценка влияния алюмооксидной матрицы на сохранение тетрагональной модификации диоксида циркония в спеченной керамике. Установлен совместный вклад алюмооксидной матрицы, легирования и размеров зерен на формирование фазового состава  $ZrO_2$ -составляющей. В алюмоциркониевой керамике, подготовленной с использованием коммерческого порошка моноклинного  $ZrO_2$ , в суспензию которого с целью стабилизации тетрагональной фазы вводили соединение  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  зафиксировано присутствие гексаалюмината церия.

На основании прочностных испытаний установлено, что в образцах, содержащих 10 об. % нелегированного  $ZrO_2$  и 15 об. %  $2Ce-ZrO_2$ , в сравнении с алюмооксидной керамикой предел прочности на изгиб возрастает в ~ 1,8 и ~ 2,1 раза, соответственно, что обусловлено совместным влиянием мелкозернистой структуры и низкой долей фазы  $m-ZrO_2$ . Характер изменения критического коэффициента интенсивности напряжений, обусловленного увеличением содержания нелегированного  $ZrO_2$  в композиционных материалах, коррелирует с результатами прочностных испытаний. С использованием технологии холодного изостатического прессования порошков, гранулированных распылительной сушкой, и последующего свободного спекания компактов получен керамический материал на основе оксида алюминия, упрочненного 15 об. % диоксида циркония с комплексом высоких механических свойств (прочность при изгибе – 820 МПа; критический коэффициент интенсивности напряжений –  $5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , микротвердость –  $1900 \text{ HV}_{0,5}$ ).

Кузьминым Р.И. изучены процессы низкотемпературной деградации  $Al_2O_3-3Y-ZrO_2$ -керамик, содержащих 20–85 об. %  $Al_2O_3$ . Установлено, что присутствие оксида алюминия является фактором, эффективно препятствующим тетрагонально-моноклинному преобразованию  $ZrO_2$ -составляющей под действием паров воды.

**В пятой главе** приведены сведения об апробации полученных материалов. При выполнении диссертационной работы разработаны составы алюмоциркониевых керамических материалов и предложена промышленная технология изготовления керамики биомедицинского назначения. Результаты исследований внедрены в производство элементов эндопротезов тазобедренных суставов на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС». Полученные в результате выполнения диссертационной работы результаты отражены в 4 патентах, апробированы на предприятиях АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб». Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете.

**В заключении** представлены основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

### Замечания

1. При анализе фазового состава порошков диоксида циркония автор в ряде случаев связывает наличие тетрагональной модификации  $ZrO_2$  с содержанием кислорода. В диссертационной работе отсутствуют данные о параметрах ячейки  $ZrO_2$ . Сопоставление параметров ячеек тетрагонального  $ZrO_2$  в порошках, полученных в разных условиях, могло бы внести больше ясности в вопрос о разном содержании метастабильной модификации диоксида циркония.

2. В работе не приводится анализ размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) в порошках и керамике. Данные о связи размеров ОКР с фазовым составом  $ZrO_2$  могли бы существенно расширить представления о влиянии структуры циркониевых порошков и керамики на содержание тетрагональной модификации  $ZrO_2$ .

3. В диссертационной работе при изучении гидротермального старения отсутствует анализ изменения размера элементарной ячейки тетрагонального диоксида циркония, что не позволяет сделать однозначного заключения о причинах увеличения моноклинного диоксида циркония.

Сделанные замечания носят уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки работы Р.И. Кузьмина.

### Заключение

Диссертационная работа «Формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов при реализации различных способов стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония» Кузьмина Р. И. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842) и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу. Содержание диссертационной работы Кузьмина Р. И. соответствует научной специальности 2.6.17 – Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)) в части пунктов 1, 2, 3, 5.

Диссертация содержит достаточное количество иллюстративного материала, написана грамотным научно-техническим языком. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы. Считаю, что автор диссертации Кузьмин Руслан Изатович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,  
заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждение науки Института физики прочности и  
материаловедения Сибирского отделения  
Российской академии наук

634055, г. Томск, просп. Академический,  
тел.: +7 (3822) 28-68-51  
E-mail: sbuyakova@ispms.ru

С отзывом ознакомлен  
17.06.2022  
Кузьмин Р. И.

Презент в совет 14.06.2022  
Петрова А.В.

Петровна Буйкова

07.06.22