

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 диссертационной работы

Диссертационная работа Кузьмина Р. И. посвящена установлению особенностей формирования метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония в порошках и спеченной керамике, а также выявлению вклада метастабильных включений $t\text{-ZrO}_2$ в формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов. Алюмоциркониевая керамика является перспективным материалом для изготовления изделий, подвергающихся эксплуатации в тяжелых условиях внешнего нагружения. Актуальность рассматриваемой диссертационной работы определяется необходимостью дополнительного изучения факторов, ответственных за формирование фазового состава порошков нелегированного ZrO_2 и механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, содержащих такие порошки.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертационная работа Кузьмина Р. И. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 331 наименования, приложений. Текст работы изложен на 229 страницах.

Во введении отражены актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы научная новизна и положения, выносимые на защиту, приведены методология и методы исследования, реализованные при выполнении диссертации.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены механизмы формирования фазового состава ZrO_2 при синтезе порошков и в структуре спеченных ZrO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ керамик. Проанализирован вклад различных способов стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 в формирование механических свойств керамических материалов, упрочненных диоксидом циркония.

Во второй главе приведены способы получения экспериментальных образцов. Представлены методы исследования их микроструктуры, фазового состава, физических и механических свойств.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию особенностей формирования фазового состава порошков нелегированного диоксида циркония, синтезированных методом осаждения. Оценено влияние среды, применяемой для отмывки осадков от побочных продуктов реакции, на устойчивость неравновесной тетрагональной модификации нелегированного ZrO_2 . Изучено влияние этилового и изопропилового спиртов на размеры агрегатов порошков, полученных осаждением из 1 М водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. С использованием метода рентгенофазового анализа выявлены преобразования неравновесной тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную при термической обработке осадков.

В четвертой главе диссертации исследованы структура и механические свойства спеченных алюмоциркониевых керамических материалов. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения и растровой электронной микроскопии выявлены особенности формирования структуры керамики, при получении которой в порошковую смесь с целью стабилизации фазы $t-ZrO_2$ вводили соединение $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Автором установлено, что при свободном спекании компактов в воздушной атмосфере в структуре керамики такого типа формируются тонкие пластины гексаалюмината церия.

Разработан керамический материал с высокими уровнем механических свойств, что обеспечивается формированием в нем субмикроструктурной зеренной структуры и присутствием 10,5 об. % метастабильной фазы $t-ZrO_2$. Прочность при изгибе в таком материале находится на уровне 820 МПа; критический коэффициент интенсивности напряжений составляет $5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, микротвердость – $1900 \text{ HV}_{0,5}$.

В пятой главе диссертации представлены данные о практическом использовании результатов исследований. По результатам проведенных исследований предложены составы и технологические режимы изготовления высокопрочной алюмоциркониевой керамики биомедицинского назначения. Результаты работы используются на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при производстве керамических элементов эндопротезов тазобедренного и коленного суставов. Результаты исследований опробованы на производственных площадках АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб». Получены два патента на полезную модель и два патента на изобретения.

В заключении диссертационной работы изложены основные результаты, выводы, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем

1. Методом химического осаждения из водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с использованием изопропилового спирта на различных стадиях синтеза получены порошки нелегированного ZrO_2 . Установлено, что при нагреве аморфных продуктов осаждения кристаллизуется только тетрагональный диоксид циркония $t-ZrO_2$. После термической обработки порошки преимущественно содержат фазу ZrO_2 моноклинной модификации. Фазовые преобразования неравновесного $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ развиваются при охлаждении материала от температуры, значение которой превышает температуру кристаллизации продукта осаждения. 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.

2. Установлено, что использование этилового или изопропилового спиртов для обработки продуктов прямого осаждения из 1 М водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 25 %-ным раствором NH_4OH является фактором, способствующим снижению ~ на 50 % размеров агрегатов порошков D_{50} и D_{90} по сравнению с обработкой водой. Использование водно-спиртовых растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ для синтеза частиц ZrO_2 методом осаждения позволяет получать порошки с размерами агрегатов на 60 % меньше, чем при осаждении из водных растворов.

3. Методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и растровой электронной микроскопии выявлены особенности формирования структуры керамики состава 85 об % Al_2O_3 – 15 об % ZrO_2 , при получении которой в порошковую смесь с целью стабилизации фазы $t-ZrO_2$ вводили соединение $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Установлено, что при свободном спекании компактов в воздушной атмосфере, в структуре керамики такого типа формируются тонкие пластины гексаалюмината церия ($CeAl_{11}O_{18}$) длиной до ~ 2 мкм и шириной ~ 0,15 мкм.

4. На основании результатов структурного анализа, прочностных испытаний, а также определения трещиностойкости методом испытания балок с односторонними V-образными боковыми надрезами выявлена роль способов стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 -составляющей в формировании механических свойств керамических композиций на основе Al_2O_3 , полученных холодным изостатическим прессованием гранулированных распылительной сушкой порошков с последующим свободным спеканием компактов. На примере керамики, в состав которой входит 15 об. % ZrO_2 , легированный 2 мол. % диоксида церия, доказана высокая эффективность подхода, основанного на комбинировании

механизмов стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 -составляющей (за счет алюмооксидной матрицы и легирования). Реализация этого подхода обеспечивает рост предела прочности алюмоциркониевой керамики в 2,1 раза, а трещиностойкости на 50 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

Научная значимость работы заключается в расширении представлений о механизмах формирования и устойчивости метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония.

Практическая значимость диссертационной работы определяется применением представленных результатов для получения эндопротезов коленного и тазобедренного суставов на АО «НЭВЗ-Керамикс», а также их апробации в ООО ИХ «ЭкоНова» и ООО «Гло-Бел лаб» и использовании в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета.

Достоверность и обоснованность приводимых в работе научных результатов, выводов и научных положений определяется применением комплекса современных методов исследования, аналитического и испытательного оборудования, применением статистических методов обработки экспериментальных данных.

Основные результаты работы представлены в 15 научных работах, в том числе 7 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. Получены 2 патента на полезные модели и 2 патента на изобретения.

Соответствие содержания работы паспорту заявленной специальности

Диссертационная работа 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:

- п.1 – «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий»;

- п.2 – «установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах»;

- п.3 – «разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций»;

- п.5 – «установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды».

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Применение водно-спиртовых растворов солей для синтеза порошков часто встречается в публикациях. При этом используется разное соотношение вода:спирт, доходит даже и до соотношения 50:50. В работе не указано, какое соотношение вода:спирт было использовано автором при синтезе порошка ZrO_2 (табл.2.2, стр. 75).

2. В целях деагломерации порошка как на стадии промывки после синтеза, так и после термической обработки автором проводилась обработка ультразвуком, которая довольно часто используется при синтезе порошков жидкофазными методами. Однако в работе не приведено с помощью какого оборудования, с какой мощностью и длительностью проводилось ультразвуковое воздействие, что является существенным фактором, влияющим на конечный размер агломератов, как показано в работах других авторов (например, Vasylkiv O., Sakka Y. Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder).

3. Что, по мнению автора, является новым в п. 2 Научной новизны, если является известным фактом, что применение этилового спирта для обработки полученных в ходе синтеза осадков приводит к снижению размера агломератов? Данный прием, например, используется вышеуказанной статье.

4. На рисунке 3.1 (стр.87) приведены ДТА-кривые образцов порошков ZrO_2 , обработанных в различных средах. Кроме указанных и прокомментированных автором термических эффектов присутствует еще широкий экзотермический пик в области 300 °С. Как видно из рисунка максимум данного пика также зависит от вида среды обработки порошков. Чем, по мнению автора, обусловлено появление данного пика на ДТА-кривых, особенно при обработке водой?

5. В работе для изучения фазового состава используется метод рентгеновской дифракции. Проводилась ли оценка размера ОКР частиц порошка в зависимости от вида среды обработки, температуры отжига?

6. Как известно для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации необходимо 12 мол.% SeO_2 . Автором для исследований в работе использовался состав, в котором вводилось всего лишь 2 мол.% SeO_2 .

На чем основано применение данного количества стабилизирующей добавки?

7. Какова чувствительность метода синхротронного рентгеновского излучения, что позволило определить содержание $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ в 0,7 об. %?

8. Проводился ли рентгенофазовый анализ образцов керамики с 8 мол. % CeO_2 ? Фазовый состав данной керамики также содержал соединение $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$?

9. Чем, по мнению автора, можно объяснить, что при таком малом количестве 2 мол. % CeO_2 не полностью идет на образование твердого раствора на основе диоксида циркония, а также происходит образование химического соединения $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$?

10. Из всех исследуемых в работе материалов высокие значения трещиностойкости соответствовали керамике с 2 мол. % CeO_2 с наибольшими размерами структурных составляющих в сравнении с другими керамиками. Как влияет критический размер зерен ZrO_2 на трещиностойкость данного керамического материала, и есть ли возможность ее повышения?

11. В автореферате в списке основных научных публикаций по теме диссертации приведены статьи, посвященные керамике с добавкой гексаалюмината стронция (п.п. 6, 7, 10, 11). Какие результаты диссертационной работы представлены в этих публикациях?

12. В формуле 2.4 (стр.80) расчета предела прочности при изгибе не точно дана расшифровка обозначении L . По ГОСТ 24409-80, на который ссылается автор, это расстояние между опорами, а не длина образца.

13. К замечаниям можно отнести и то, что при написании литературного обзора по теме диссертационного исследования было недостаточно уделено внимания работам российских исследователей, в публикациях которых рассматривались аналогичные вопросы. Среди всего приведенного списка литературы (более 300) только 15 публикаций в Российских журналах.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа «Формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов при реализации различных способов стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония» Руслана Изатовича Кузьмина выполнена на высоком научном уровне и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение для повышения

прочностных характеристик керамических материалов, подвергающихся эксплуатации в тяжелых условиях внешнего нагружения. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Содержание автореферата в полной мере соответствует основному содержанию диссертации.

На основании изложенного представленная к защите диссертационная работа Кузьмина Р. И. соответствует требованиям п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор Кузьмин Руслан Изатович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент,
кандидат технических наук, доцент кафедры механики
композиционных материалов и конструкций
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

Валентина Борисовна Кульметьева


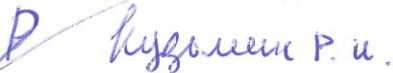
Организация. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

Адрес. 614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29

Телефон: +7 (950) 47-86-529

Email: kulmetevavb@pstu.ru

В.Б.

Поступил в совет 15.06.2022  Тютин С.И.
Сопредседатель ознакомлен 17.06.2022  Кузьмин Р.И.