

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Жигачева Андрея Олеговича

«Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на основе природного минерала – бадделеита», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Актуальность темы рецензируемой диссертации определяется, с одной стороны, необходимостью изучения новых природных закономерностей в наноструктурированных твердых телах, которые обусловлены многократно возросшей ролью приповерхностных атомов, соизмеримостью наномасштабов с характерными размерами электронных и фононных состояний и т.д. С другой стороны, имеется острая потребность в разработке новых экономичных технологий керамических материалов с повышенной твердостью, трещиностойкостью, жаропрочностью. В этой связи выбор объектом исследования нанокерамик на основе природного бадделеита, где базовым компонентом является оксид циркония, удачно соответствует обоим приведенным выше мотивам. Оксид циркония давно и широко применяется при изготовлении керамических изделий, предназначенных для работы в экстремальных условиях агрессивных сред, резких термоударов, высоких механических нагрузок. Но в отечественной ситуации применение традиционных технологий циркониевых керамик оказывается дорогостоящим из-за необходимости закупок импортного сырья. В этой связи попытка использования в качестве исходного материала циркониевого минерала бадделеита, крупное месторождение которого имеется в России, весьма актуальна. Следует сразу подчеркнуть, что диссертанту удалось на базе этого минерала получить целый ряд новых научных результатов, которые дают фундаментальную информацию о методиках получения наноструктурированных материалов и происходящих в них физических и химических процессах. Среди них первостепенную важность имеют

исследованные экспериментально и проанализированные на основе адекватных теоретических моделей возможности управляемого перемещения в широком интервале температур точек равновесия между тетрагональной и моноклинной фазами диоксида циркония. Для этого автором используются два основных фактора: варьирование процентного содержания оксида кальция и регулирование размеров зерен оксида циркония посредством размола в контролируемой среде. Следует подчеркнуть, что применение диссертантом в качестве нового стабилизатора тетрагональной двуокиси циркония легко доступного оксида кальция выполнено и детально исследовано впервые, что является еще одним достоинством диссертационной работы. Помимо явной экономической выгоды обращает на себя внимание интересный экспериментальный факт скачкообразного увеличения степени стабилизации тетрагональной фазы в спеченной керамике при концентрации оксида кальция в 4,4 мольных процента, что может существенно углубить существующие представления об особенностях процессов в наноструктурах.

Важное значение как для понимания факторов, определяющих структуру и свойства циркониевых нанокерамик, стабилизированных оксидом кальция, так и для планирования их практических применений имеют представленные в диссертации исследования механических характеристик (твердости, трещиностойкости, модуля Юнга). Полнота проведенных экспериментов обеспечивается рентгенодифракционной и электронно-микроскопической методиками структурных исследований.

Еще одно достоинство диссертации в том, что автор, не ограничиваясь получением экспериментальных данных, проводит теоретический анализ результатов измерений, получая непротиворечивые модельные трактовки обнаруженных фактов. В конкретном выражении основные результаты работы можно представить так:

1. Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлена зависимость содержания

моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония от концентрации оксида кальция.

2. Определена взаимосвязь между твердостью, модулем Юнга и трещиностойкостью циркониевых керамик и содержанием оксида кальция, показано, что немонотонный характер изменения трещиностойкости может быть обоснован с термодинамической точки зрения.

3. Установлена кинетика изменения фазового состава керамики на основе бадделеита, стабилизированного оксидом кальция, в условиях ускоренного гидротермального старения.

4. Оценено влияние малого размера зерен полученных керамик (120-130 нм) на их фазовый состав на основе теоретически рассчитанных фазовых диаграмм ZrO_2 -CaO.

5. Исследована роль примесей SiO_2 . Показано, что с термодинамической точки зрения более выгодным представляется связывание SiO_2 с ZrO_2 и CaO в силикаты. Учет влияния SiO_2 улучшает степень согласования расчетной и экспериментальной зависимостей фазового состава от содержания CaO.

6. Исследования поведения скомпактированных керамик в гидротермальных условиях дали важную информацию для прогнозирования их рабочего ресурса на длительный срок.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что в ней показана возможность получения конструкционных циркониевых керамик из бадделеита – доступного и дешевого исходного сырья – с использованием нетрадиционного легирующего компонента – оксида кальция. При этом полученные керамики обладают механическими свойствами на уровне мировых аналогов: твердость – 10,5 ГПа, трещиностойкость выше $13 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. Керамики из бадделеита, стабилизированного оксидом кальция, как показано в диссертационной работе, более устойчивы к низкотемпературной деградации, чем широко используемые керамики, стабилизированные оксидом иттрия. Полученные в

