

ОТЗЫВ

официального оппонента Штанского Дмитрия Владимировича
на диссертационную работу Жигачева Андрея Олеговича
«Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на
основе природного минерала - бадделеита», представленную на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации. Предметом исследования является циркониевая керамика, получаемая из природного минерала – бадделеита. Материалы на основе диоксида циркония сочетают высокую твердость, прочность, трещиностойкость и химическую стойкость, поэтому могут рассматриваться в качестве конструкционных материалов. Основными преимуществами предлагаемого автором подхода состоит в относительной дешевизне природного минерала диоксида циркония, использовании метода высокоэнергетической механической обработки для получения наноструктурированного состояния и применения стабилизатора CaO, связывающего вредные примеси SiO₂ и стабилизирующего тетрагональную фазу ZrO₂. По уровню твердости и трещиностойкости керамика Ca-TZP не уступает мировым аналогам и, в то же время, обладает повышенной стойкостью к старению, поэтому тема диссертационной работы, основной целью которой является установление взаимосвязи между условиями синтеза, структурой и свойствами TZP керамик с примесями SiO₂ и формулировка на основе полученных данных физически обоснованного подхода к получению инженерных керамик из природного минерала – бадделеита, является вполне актуальной и имеет важное народнохозяйственное значение.

В качестве основных задач исследования выделены следующие: разработка принципов наноструктурирования бадделеита методами высокоэнергетического помола, изучение зависимости структуры и механических свойств от содержания

стабилизатора CaO, определение устойчивости Ca-TZP керамик к низкотемпературной деградации и расчет фазовой диаграммы ZrO_2 -CaO.

Работа состоит из введения и 4 глав.

Глава 1 содержит рассмотрение исторических аспектов развития керамических материалов и технологий их обработки, описание дисперсно-упрочненных и наноструктурированных керамических материалов и, в частности, керамик на основе диоксида циркония. Особое внимание уделено рассмотрению проблем, возникающих при изготовлении наноструктурированных керамик, описанию влияния параметров синтеза на структуру и свойства конечных продуктов, механизмов упрочнения керамических материалов. Рассматриваются химический и механический подходы к получению нанопорошков, методы порошкового прессования, литья, пластического формования и 3D прототипирования. Дано описание основных областей применения циркониевых керамик и перспектив использования бадделеита как альтернативного сырья для получения циркониевых керамик. В заключении сформулированы основные задачи исследования.

Глава 2 содержит описание методики исследований. Порошок бадделеита с добавлением CaO подвергался измельчению, смешиванию и наноструктурированию в планетарной мельнице. Структура исходного порошка баддулеита, смеси бадделеит-CaO после помола, а также спеченных керамик анализировалась методом сканирующей электронной микроскопии. Размеры частиц в суспензии после измельчения исследовали методами светодинамического рассеяния. Компактирование порошков осуществлялось методами одноосного сухого прессования и литья в гипсовую форму без приложения дополнительного давления. Спекание керамик производилось в муфельной печи. Исследование фазового состава и размера кристаллитов порошков после помола и спеченных керамик производили методом рентгенодифракционного анализа. Анализ механических свойств спеченных керамик включал определение твердости, модуля упругости и трещиностойкости. Дополнительно, были проведены исследования «естественного» старения и ускоренной деградации (при температуре 134 °C, давлении водяного пара 2,2 атм и относительной влажности 100 %) керамических материалов. В целом, работа

выполнена с применением широкого спектра современных методов исследования и оборудования.

Глава 3 посвящена изучению фазового состава и механических свойств циркониевых керамик на основе бадделеита, стабилизированного CaO. Установлена последовательность изменения фазового состава циркониевых керамик $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 + c\text{-ZrO}_2$ с добавлением стабилизатора CaO. Наблюдаемое резкое изменение содержания фаз в диапазоне 3,5-4,0 % CaO объясняется с точки зрения кинетики $t\text{-}m$ превращения. Рассчитана температура фазового перехода $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ для системы $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Для полученных керамических материалов построено распределение зерен по размерам. Показано, что максимальное количество зерен находится в диапазоне 120-150 нм. Также установлена оптимальная концентрация CaO с точки зрения относительной плотности спеченных керамик, которая может достигать 99 %. Определены оптимальные содержания стабилизатора, при которых достигаются максимальные твердость и трещиностойкость. Максимум на зависимости трещиностойкости от содержания CaO объясняется с точки зрения величины напряжений, необходимой для протекания упрочняющего $t\text{-}m$ перехода. Выполнен анализ влияния размера кристаллитов на фазовый состав в системе $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ путем теоретического расчета фазовой диаграммы $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ с учетом поверхностной энергии. Также проведена теоретическая оценка фазового состава $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ керамик на основе бадделеита с учетом роли примесей SiO_2 и размера зерен. Показано, что SiO_2 связывается с ZrO_2 и CaO с образованием $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а состав примеси зависит от содержания стабилизатора CaO.

В **Главе 4** описываются результаты исследований низкотемпературной деградации керамик $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ на основе бадделеита, проведенных в естественных условиях (15-20 °С, относительная влажность ~ 60 %) и при гидротермальной обработке при 134 °С и давлении водяных паров 2,2 атм. Показано, что при комнатной температуре и в течение года старения в естественных условиях изменения фазового состава и твердости образцов практически не происходит. Также установлено снижение содержания фазы $t\text{-ZrO}_2$ при малых содержаниях CaO. В то же

