

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.060.04 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22 октября 2020 года №14-2020

о присуждении СМИРНОВУ СЕРГЕЮ ВАЛЕРЬЕВИЧУ, гражданину РФ,
ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания», по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 17 марта 2020 года, протокол № 6-2020, диссертационным советом Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49, приказ Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012г.

Соискатель, СМОРНОВ Сергей Валерьевич, 1992 года рождения, в 2014 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» с присвоением квалификации инженер-физик по специальности «Физико-химия процессов и материалов».

С 2014 по 2019 год обучался в аспирантуре ИМЕТ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», направленность подготовки - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. С 2014 года и по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории композиционных керамических

материалов ИМЕТ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории композиционных керамических материалов ИМЕТ РАН.

Научный руководитель – доктор технических наук, чл.-корр. РАН **БАРИНОВ Сергей Миронович**, заведующий лабораторией композиционных керамических материалов ИМЕТ РАН.

Официальные оппоненты:

1. **ЛУКИН Евгений Степанович** д.т.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И.Менделеева);

2. **ТАРАСОВСКИЙ Вадим Павлович** к.т.н., ведущий научный сотрудник, доцент кафедры «Материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский политехнический университет"

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), в своем положительном отзыве, составленном заведующим лабораторией ИФПМ СО РАН, д.ф.-м. н., профессором Кульковым С.Н. и утвержденном директором ИФПМ СО РАН, д.т.н. Колубаевым Е. А., указала, что диссертационная работа Смирнова С.В. является научно-квалификационной работой и соответствует п. П.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ в части, относящейся к изложению научно обоснованных технических и технологических решений методов получения керамики с особыми свойствами. Автор заслуживает присвоения учёной степени кандидата

технических наук по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». Отзыв одобрен на семинаре лаборатории физики наноструктурированных функциональных материалов ИФПМ СО РАН 02.10.2020 г. (протокол заседания № 22).

Ведущая организация в своем положительном отзыве делает замечания по орфографии, и задает соискателю следующие вопросы:

1. Положения сформулированы в работе не совсем удачно, поскольку они не раскрывают своей сути и не совсем понятно, что же защищает автор. Например, «влияние полиамида...» или «влияние условий старения...» на наш взгляд не могут быть в полной мере научным положением, т.к. непонятно о каких параметрах идет речь, как они влияют на процесс?

2. В тексте приведены рисунки (рис. 34, 38, 39, 51), на которых присутствуют рентгенограммы практически не отличающиеся друг от друга. Они никак не описаны в тексте и не приведен их анализ.

3. В работе приведены данные по жидкофазному спеканию керамики, однако отсутствует анализ с точки зрения стадий жидкофазного спекания, что позволило бы более полно провести интерпретацию получаемых свойств материалов.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы и не подвергают сомнению её основные выводы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области керамических и композиционных материалов и способностью определить научную и практическую ценность представленной в диссертационный совет диссертации.

Соискателем Смирновым Сергеем Валерьевичем результаты работы изложены в 28 публикациях, в том числе в 10 статьях в российских научных рецензируемых журналах и сборниках, рекомендованных ВАК РФ (переводные версии статей журналов индексируются в базах Scopus, Web of Science), получены 5 патентов и заявлены в виде 13 тезисов докладов в

сборниках на международных и всероссийских научных конференциях.

Основные публикации по теме диссертации

1. Смирнов В. В., Крылов А. И., **Смирнов С. В.**, Гольдберг М. А., Антонова О. С., Шворнева Л. И., Баринов С. М. Исследование жидкофазного спекания материалов на основе диоксида циркония, содержащего оксид алюминия //Материаловедение. 2016. №. 6. С. 46-48. Smirnov V.V., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Goldberg M.A., Antonova O.S., Shvorneva L.I., Barinov S.M. Study of liquid-phase sintering of materials based on zirconium dioxide containing alumina //Inorganic Materials: Applied Research. 2017. V. 8. №. 1. P. 81-83.
2. Смирнов В.В., Крылов А.И., **Смирнов С.В.**, Гольдберг М.А., Антонова О.С., Оболкина Т.О., Шворнева Л.И., Баринов С. М. Формирование микроструктуры и фазового состава при спекании материалов на основе системы фторгидроксиапатит-диоксид циркония-оксид алюминия //Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №. 9. С. 1001-1007. Smirnov V.V., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Goldberg M.A., Antonova O.S., Kochanov G.P., Barinov S.M. Sintering and microstructure of materials based on the fluorohydroxyapatite– ZrO_2 – Al_2O_3 system //Inorganic Materials. 2016. V. 52. №. 10. P. 1025-1030.
3. Смирнов В.В., Оболкина Т.О., Крылов А.И., **Смирнов С.В.**, Гольдберг М.А., Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М. Спекание и свойства керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония, содержащей оксиды алюминия и железа //Материаловедение. 2017. №7. С. 45-48. Smirnov V.V., Obolkina T.O., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Gol'dberg M.A., Antonova O.S., Titov D.D., and Barinov S.M. Agglomeration and Properties of Ceramics Based on Partially Stabilized Zirconium Dioxide Containing Oxides of Aluminum and Iron //Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. №. 1. P. 121-124.
4. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Крылов А.И., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Баринов С.М. Керамические конструкционные материалы с

низкой температурой спекания на основе диоксида циркония //Перспективные материалы, 2018, № 5, с. 60 – 65.

5. Смирнов В. В., **Смирнов С. В.**, Оболкина Т. О., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Баринов С.М. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ //Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. №. 6. С. 675-679. Smirnov V.V. **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Antonova O.S., Goldberg M.A., Barinov, S.M. The Influence of Manganese Oxide on the Sintering and Properties of the Eutectic Ceramics of the $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ System //Doklady Chem. 2019. V. 486. №. 2. P. 160-163.

6. Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Крылов А.И., **Смирнов С.В.**, Антонова О.С., Тютькова Ю.Б., Подзорова Л.И., Баринов С.М., Коновалов А.А. Композиционные материалы в системе диоксид циркония-трёхкальциевый фосфат для костных имплантатов //Доклады Академии наук. 2019. Т. 483. №. 1. С. 57-61. Smirnov V.V., Goldberg M.A., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Antonova O.S., Tyut'kova Yu.B., Konovalov A.A., Podzorova L.I., Barinov S.M. Composite Materials in the Zirconia–Tricalcium Phosphate System for Bone Implants //Doklady Chem. 2018. V. 483. №. 1. P. 275-278.

7. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Баринов С.М. Влияние добавки ниобата натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики //Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. №1. С. 57-60. Smirnov V.V. **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Goldberg M.A., Antonova O.S., Barinov S.M. Influence of the Sodium Niobate Addition on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics //Doklady Chem. 2019. V. 486. №. 1. P. 141-143.

8. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Овчинникова О.А., Баринов С.М. Влияние силиката натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики //Доклады Академии наук. 2019. Т. 488. №1. С. 36-39. Smirnov V.V., **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Antonova O.S., Gol'dberg M.A., Khairutdinova

D.R., Ovchinnikova O.A., Barinov S.M. Effect of Sodium Silicate on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics //Doklady Chem. 2019. V. 488. №. 1. P. 239-241.

9. Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Титов Д.Д., Коновалов А.А., Кудрявцев Е.А., Антонова О. С., Баринов С.М., Комлев В.С. Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов $ZrO_2-Al_2O_3$ введением оксида Fe //Неорганические материалы. 2020. Т. 56. №. 2. С. 192-199. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov V.V., **Smirnov S.V.**, Titov D.D., Konovalov A.A., Kudryavtsev E.A., Antonova O.S., Barinov S.M., and Komlev V.S. Increasing the Sintering Rate and Strength of $ZrO_2-Al_2O_3$ Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials. 2020. V. 56. – №. 2. – pp. 192-199.

10. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Баринов С.М. Спекание и свойства композиционных $ZrO_2-Al_2O_3$ -материалов с добавками, образующими расплавы на основе силиката натрия// Материаловедение. 2019. – №6. – С. 32-36.

Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов и их аппаратного оформления, реализации технологической схемы получения образцов, осуществлении экспериментов по аттестации, обсуждению результатов и их оформлению в виде научных публикаций и патентов.

На диссертацию и автореферат Смирнова С.В. поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, имеются рекомендации и замечания:

1. Отзыв заместителя директора научно-производственного комплекса по производственной деятельности АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», д.т.н., Харитонов Дмитрий Викторович:

1) В исследованиях, посвященных спеканию керамических материалов из нанокристаллических порошков, не приведены данные о достигнутых

уровнях плотности и сравнения их с пикнометрической (истинной) плотностью порошков и материалов на их основе. Эти данные, как известно, являются основными свойствами и в комплексе с другими служат критерием для правильной оценки результатов, характеризующих процесс окончательного спекания плотных и прочных керамических материалов на основе диоксида циркония.

2. Отзыв заместителя директора по научной работе ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), д.х.н., профессора Шиловой Ольги Алексеевны и старшего научного сотрудника, к.х.н. Калининой Марии Александровны:

1). Из текста автореферата не понятна методика осуществления процесса старения при высокой температуре, в результате которого образуется нанопорошок с высокой удельной площадью поверхности.

2) В автореферате не указано, в какой именно области медицины может быть использована полученная керамика. Поскольку она характеризуется низкой открытой пористостью – менее 1%, по-видимому, она перспективна в качестве имплантатов только для стоматологического протезирования?

3. Отзыв декана факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета, к.т.н., доцента, Климоша Юрия Александровича и к.т.н., доцента кафедры технологии стекла и керамики, Дятловой Евгении Михайловны:

1) Степень спекания керамики определяется критериальными свойствами - пористостью, плотностью и водопоглощением, о которых в автореферате нет сведений.

2) Как известно, диоксид циркония обладает сложным обратимым полиморфизмом со значительным изменением объема, что осложняет процесс производства и эксплуатацию Zr-содержащей керамики. Автором диссертации не указано, как влияют исследуемые добавки и другие факторы

на процесс полиморфизма и объемные изменения синтезированных материалов.

3) По тексту автореферата имеются стилистические неточности и некоторые не совсем корректные подрисуночные подписи.

4. Отзыв заведующего кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», д.т.н., профессора Левашова Евгения Александровича без замечаний.

5. Отзыв директора научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» ФГАОУВО «Национального исследовательского Томского политехнического университета», к.ф.-м.н., доцента, Сурменева Романа Анатольевича отмечает:

1) Отсутствие информации о валентности железа, когда автор дискутирует о введении оксида железа в состав ZrO_2 в виде спекающей добавки, наряду с использованием $LiNbO_3$.

2) В защищаемом положении №3 необходимо было указать конкретные составы ниобатов, которые определяют закономерности формирования микроструктуры керамики.

3) Обсуждается только открытая пористость, однако, не приведена информация о внутренней пористости и какое влияние она оказала на физико-механические свойства композитных керамик.

6. Отзыв доцента кафедры Материаловедения и технологии обработки материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», к.т.н. Иванова Дмитрия Алексеевича.

1) Известно, что для материалов такого класса (например, для поликристаллического $t-ZrO_2$, частично стабилизированного оксидом иттрия, спеченного при $1400^\circ C$) обычно достигаются высокие показатели прочности ~ 1000 МПа и трещиностойкости ~ 10 МПа $\cdot m^{1/2}$ (Баринов С.М. Техническая керамика. - М.: Наука, 1993, 187 с / на стр. 123-124).

Для разработанной группы материалов в рамках данной диссертации эти показатели составляют 260 – 800 МПа (прочность) и не более 8,1 МПа·м^{1/2} (трещиностойкость). При этом максимальный показатель прочности (800 МПа) относится к «чистому» t-ZrO₂ без легкоплавких добавок, спеченному при 1420°C (см. стр. 13 автореферата).

Можно ли констатировать, что за некоторое снижение температуры спекания материалов приходится «заплатить» существенным уменьшением их прочности (до 30 %) и трещиностойкости?

2) На рис. 10 стр. 14 автореферата зафиксирована крайне неоднородная структура спеченного материала с добавкой легкоплавкого компонента - Na₂SiO₃. Вероятно, на рис. 10 мы видим агломераты из наноразмерных частиц, пропитанные расплавом Na₂SiO₃, и межагломератные поры, возникающие в результате эффекта «зонального уплотнения» агломератов в процессе усадки. Этот вопрос требует пояснения, поскольку для получения однородной структуры материала требуется нивелировать эффект «зонального уплотнения» каким-либо технологическим приемом.

3) Поскольку керамика на основе диоксида циркония относится к высокотемпературным конструкционным материалам, то весьма важным было бы знать для разработанных керамик верхнюю температурную границу, при нагреве выше которой перестает реализовываться эффект трансформационного упрочнения вследствие t→m перехода.

7. Отзыв доцента кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», к.т.н., Лопатина Владимира Юрьевича:

1) Из текста автореферата не понятен механизм повышения дефектности кристаллической структуры активирующей добавкой в виде оксида железа.

2) Также из текста автореферата не ясно, насколько изменялась удельная поверхность порошков и их гранулометрический состав после обработки в планетарной мельнице и что является основным фактором

интенсификации спекания – уменьшение размеров частиц порошков/увеличение их удельной поверхности или изменения в структуре частиц.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие: д.т.н. Калита В.И. заведующий лабораторией физикохимии и технологии покрытий ИМЕТ РАН; д.х.н. Казин П.Е. профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; д.х.н. Падалко А.Г. заведующий лабораторией физикохимии баротермических процессов ИМЕТ РАН; академик РАН, д.х.н. Бузник В.М. (ВИАМ); д.ф.-м.н. Белоусов В.В. заведующий лабораторией функциональной керамики; д.х.н. Кецко В.А., заведующий центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН; академик РАН, д.х.н. Солнцев К.А. научный руководитель ИМЕТ РАН.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **Разработаны** условия получения высокодисперсных малоагрегированных порошков частично стабилизированного диоксида циркония и мелкокристаллической керамики из них с низкой температурой спекания 1200-1400°C, что обеспечивается путем введения легкоплавких спекающих добавок.
- **Установлено,** что проведение осаждения в присутствии водорастворимого полимера – полиакриламида и добавки карбоната аммония повышает дисперсность, что влияет на фазовый состав порошков ZrO₂. Стадия старения при температуре прокаливания 450°C в течение 100 часов увеличивает удельную поверхность порошков с 50 до 160 м²/г.
- **Выявлено,** что введение спекающей добавки силиката натрия позволяет интенсифицировать процесс обжига керамики из диоксида циркония со стабилизирующей добавкой оксида иттрия и снизить температуру спекания до 1150-1200°C.

- **Установлено** влияние спекающих добавок, образующих расплав на основе ниобатов щелочных металлов (LiNbO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3), на микроструктуру и фазовый состав материалов из ZrO_2 , содержащих Y_2O_3 . Показано, что введение LiNbO_3 в сочетании с оксидом железа позволяет интенсифицировать процесс спекания и получить плотные материалы при низких температурах спекания до $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$, что ниже на $200\text{-}250^\circ\text{C}$ по сравнению с материалами без спекающих добавок.

- **Выявлено**, что введение оксида ниобия способствует формированию мелкокристаллической керамики на основе ZrO_2 (размер кристаллитов до 2 мкм) при температурах спекания 1550°C .

- По данным экспериментов *in vitro*, проведенных на керамических материалах из ZrO_2 , содержащих добавки силиката натрия и ниобата натрия, **выявлено** отсутствие токсичности для живых клеток. Показано, что разработанные материалы перспективны в качестве имплантатов для замещения дефектов костной ткани.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **установлены** особенности процесса спекания порошков ZrO_2 , содержащих различное количество стабилизирующих и легкоплавких спекающих добавок в широком диапазоне температур.

- **показано** влияние технологических параметров процесса спекания на формирование фазового состава и микроструктуры керамических материалов из ZrO_2 .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- - **получены** 5 патентов на керамические материалы с низкой температурой спекания из диоксида циркония разных модификаций и разными спекающими добавками.

- **Изготовлены** лабораторные партии керамики для проведения испытаний *in vitro* с целью прогнозирования поведения в организме человека и определены перспективы практического использования полученных

материалов для изделий медицинского назначения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- что все экспериментальные результаты получены на сертифицированном современном оборудовании, с использованием современных измерительных приборов, лицензированных программ, показана воспроизводимость результатов исследования на контрольных образцах.

Личный вклад соискателя заключается в том, что все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии, интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций. Результаты диссертационной работы защищены 5 патентами РФ, и обсуждались на 13 научных конференциях,

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Смирнова С.В. является научно-квалификационной исследовательской работой, в которой разработаны способы получения плотных керамических материалов на основе диоксида циркония с различным количеством стабилизатора Y_2O_3 и легкоплавких спекающих добавок, позволяющих снизить температуру спекания до 1200-1250°C.

На заседании 22.10.2020 г. диссертационный совет Д 002.060.04 пришел к выводу о том, что диссертация Смирнова С.В. соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Смирнов Сергей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

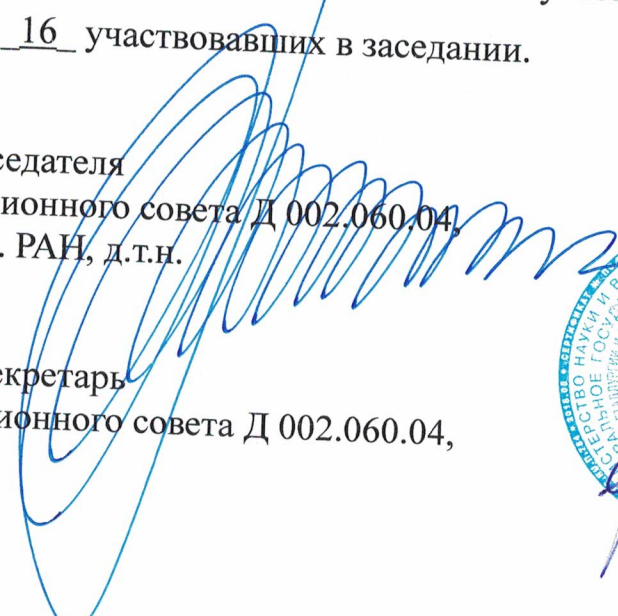
При проведении голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», участвовавших в

заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – 0. Решение совета принималось открытым голосованием в соответствии с Приказом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Об особенностях порядка организации работы советов по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» № 734 от 22 июня 2020 года, направленным на предотвращение распространения новой коронавирусной инфекции (COVID-19), ввиду удаленного участия 9 членов диссертационного совета из 16 участвовавших в заседании.

И.о. председателя
диссертационного совета Д 002.060.04,
член-корр. РАН, д.т.н.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.04,
к.г.-м.н.

22.10.2020г.



В.С. Комлев

С.Н. Ивичева