

## Отзыв

на диссертацию Смирнова Сергея Валерьевича на тему «Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

### **Актуальность темы**

На защиту представлена диссертация, состоящая из введения, трех глав и выводов. Объем диссертации составляет 127 страниц, 53 рисунка и 7 таблиц. Список литературы включает 148 наименований.

Диссертационная работа Смирнова С.В. посвящена решению проблемы снижения температуры спекания керамики из диоксида циркония. Керамика из частично стабилизированного диоксида циркония представляет собой относительно новый материал великолепного качества. Эту керамику относят к прочным и особо прочным материалам, имеющим прочность при изгибе от 800-1000 МПа до 2000-2500 МПа. Кроме этого, керамика характеризуется очень высокими значениями трещиностойкости, ударной вязкости, твердости, износостойкости, имеет высокие значения модуля Вейбулла. Керамика имеет теоретическую плотность и мелкокристаллическую структуру с размером кристаллов на уровне 0,5-0,7 мкм, обязательно меньше 1 мкм, так как при превышении размера кристаллов в 1,1 мкм неустойчивая тетрагональная фаза переходит в моноклинную и теряет свои прочностные свойства.

Для изготовления частично стабилизированного  $ZrO_2$  используют нанодисперсные порошки с размером кристаллитов на уровне 30-50 нм, которые, как правило, объединены в агрегаты размерами 0,1-0,3 мкм. Изделия из ЧСДЦ изготавливают в основном полусухим прессованием в металлических формах или в гидростате. Давление прессования обычно составляет 200 МПа при прессовании в металлических формах и 3-5 кбар при прессовании в гидростате. Порошки ЧСДЦ, активные к спеканию, получают специальными методами химического осаждения и гидротермальным методом. Температура спекания изделий из таких порошков обычно составляет 1400-1600 °С в воздушной среде, изделия имеют теоретическую плотность, размер кристаллов на уровне 0,5 мкм и прочность при изгибе около 1000 МПа. Более высокие прочностные свойства получают при изготовлении изделий горячим прессованием или газостатическим спеканием. Снизить температуру спекания изделий из ЧСДЦ ниже 1400 °С можно при совершенствовании методов получения порошков при совместном применении

механоактивации и повышенном до 3-5 кбар давлении прессования. Порошки ЧСДЦ отличаются пластичностью и хорошо прессуются при высоких давлениях. Высокие плотности прессовок позволяют их спекать при температурах 1300 °С до теоретической плотности. В этом случае не нужны никакие добавки. Но все это требует специального оборудования.

Все страны, которые изготавливают изделия из ЧСДЦ, используют порошки, содержащие 3% моль  $Y_2O_3$ . Этот состав наиболее устойчив с точки зрения сохранения тетрагональной модификации, обеспечивающей трансформационное упрочнение керамики.

Керамические материалы из ЧСДЦ и материалы на его основе очень широко применяются в различных областях техники. Из них изготавливают изделия для медицины – шарниры для имплантатов тазобедренного сустава, стоматологических изделий, черепно-лицевой хирургии и т.д.

Диссертант Смирнов С.В. считает, что температура спекания изделий из ЧСДЦ – 1400 °С слишком высокая, и ее необходимо снижать до 1200-1250° С, чтобы использовать для спекания стоматологические печи с рабочей температурой до 1300 °С. Кроме того, диссертант считает, что снижая температуру спекания, в полной мере сохраняется мелкокристаллическая структура и возможность получить керамику с достаточно высокими механическими свойствами. Исходя из указанных позиций, **целью диссертации является** предложение вводить в состав керамики из ЧСДЦ добавки, образующие при спекании жидкую фазу при сравнительно низких температурах, что может обеспечить спекание практически до нулевой открытой пористости. Такими добавками были выбраны – силикат натрия (жидкое стекло) с температурой образования расплава 1170 °С и ниобаты щелочных металлов (Li, Na, K). Эти добавки никто не вводил в состав керамики из ЧСДЦ, поэтому такой подход можно считать новым, а возможность получения новых сведений о формировании микроструктуры и свойствах керамики с этими добавками, спеченными при низких температурах, **считать весьма актуальной.**

**Научная новизна** отражает содержание диссертации. Механоактивация как метод повышения активности к спеканию и снижение температуры спекания за счет образования дефектов кристаллической решетки при интенсивном механическом воздействии на частицы порошка известен, и его довольно широко используют в технологии различных видов керамики. Однако каждый исследователь выбирает свои условия механоактивации в зависимости от вида материала – соотношение шаров и

условия механоактивации в зависимости от вида материала – соотношение шаров и порошка, числа оборотов барабанов, время активации, способ – сухой или в среде воды или органической жидкости. В этом заключается новизна метода механоактивации.

В качестве научной новизны представлены результаты термического старения порошков после химического осаждения, которые содержат гидроксиды циркония и иттрия и хлорид аммония. В результате нагрева этих порошков при 450 °С в течение времени до 100 часов удельная поверхность порошков увеличивается от 50 до 160 м<sup>2</sup>/г. По мнению диссертанта увеличение удельной поверхности происходит за счет процесса кристаллизации. Обычно при кристаллизации аморфной фазы удельная поверхность уменьшается, а кристаллы увеличиваются в размерах. Скорее всего, увеличение удельной поверхности обусловлено разложением гидроксидов и улетучиванием паров воды и хлорида аммония. При этом происходит разрушение частиц порошка и уменьшение их размеров.

**В практической значимости** следовало бы указать возможные области применения полученных материалов из ЧСДЦ с добавками в медицинском направлении. Пожалуй, эти материалы можно использовать в черепно-лицевой хирургии, так как они биоинертные и в этих условиях не несут больших механических нагрузок.

**Достоверность** полученных результатов основана на применении современных методов исследования, которые дают реальную картину установленных явлений. Однако вызывают некоторые сомнения значения прочности и трещиностойкости у материала с 3% моль добавкой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% масс. силиката натрия. Возможно, это связано с совокупностью изменения фазового состава и структуры материала – образованию моноклинного диоксида циркония, приводящего к возникновению механических напряжений, растворению в расплаве Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который вымывается из твердого раствора и приводит к увеличению количества стекловидной фазы и ее перераспределению в структуре.

Диссертанту следовало бы указать, что эти значения прочности и трещиностойкости получены при проведении нескольких параллельных опытов, объяснения этого явления не приводятся, и о параллельных опытах ничего не сказано.

**В обзоре литературы** рассматриваются характеристики керамических материалов из диоксида циркония и области их применения, методы получения нанодисперсных порошков, особенности формирования и спекания получаемых прессовок. Одновременно следует отметить, что мало уделено внимания описанию механизма трансформационного

упрочнения керамики из тетрагонального диоксида циркония, а также отсутствуют ссылки на работы ученых по исследованию технологии и свойств керамики из ЧСДЦ, которые были первыми в СССР в 1980 г. – Плинера С.Ю. и Комоликова Ю.И.

**Во второй главе** приведено описание технологии изготовления образцов, а также используемых методов исследования.

**В третьей главе** описаны методы получения изучаемых керамических материалов и результаты их исследования.

В первом разделе главы представлено описание технологической схемы получения порошков и керамики из частично стабилизированного диоксида циркония. Порошки получали методом соосаждения из оксихлорида и оксинитрата циркония. Порошки, получаемые из оксихлорида, оказались более дисперсными и активными к спеканию.

Изучено спекание методом непрерывной усадки образцов, содержащих 1,2 и 3% моль  $Y_2O_3$ . Непонятно, каким образом построены кривые усадки при 1450 °С, а где усадка до 1450 °С. Почему не приведены плотности и общая усадка образцов?

Проведено термическое старение порошков после осаждения при температурах 330 °С, и 450 °С при времени до 100 часов. Установлено, что при выдержке при этих температурах происходит постепенное увеличение удельной поверхности порошков при 400 °С через 100 часов, поверхность увеличивается до 160 м<sup>2</sup>/г при размере частиц около 6 нм. Обычно порошки характеризуются насыпной плотностью, однако в данном случае эти сведения отсутствуют.

Порошки после термического старения подвергали механоактивации в планетарной мельнице в течение 67 минут. Из порошка с 3% моль  $Y_2O_3$  изготавливали образцы при давлении 100 МПа и оценивали спекание по кривым усадки при 1450 °С. Степень спекания оценивали по температурному интервалу интенсивной усадки до и после механоактивации, вместо данных по плотности и величине максимальной усадки.

Образцы этого состава, обожженные при 1420 °С, характеризовались мелкокристаллическим строением с размером кристаллов 100-200 нм, нулевой пористостью и состояли полностью из тетрагональной фазы. Прочность керамики составляла около 800 МПа. Это сравнительно невысокая прочность из таких высокодисперсных порошков. Диссертанту следовало бы расширить эти исследования в направлении повышения давления прессования до 200-300 МПа. В этом случае

повышается плотность прессовок, и может быть достигнута теоретическая плотность на уровне  $6,1 \text{ г/см}^3$ , а прочность при изгибе до 1000 МПа.

Проведено определение энергии активации спекания по особой методике, которая предусматривает расчет в пределах небольших величин усадки. Возможно, это не совсем правильно, так как механизм спекания – вязкое течение вещества под давлением сил поверхностного натяжения для ЧСДЦ проявляется в условиях интенсивной усадки, и керамика спекается до теоретической плотности.

Изучено спекание и формирование микроструктуры керамики из нанодисперсного порошка тетрагонального диоксида циркония с добавкой 5% масс. силиката натрия. Установлено, что после обжига при температурах 1150-1400 °С при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2% моль происходит дестабилизация  $\text{ZrO}_2$  с образованием моноклинной фазы за счет вымывания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  из твердого раствора. Прочность образцов составляла всего 250 МПа. При введении  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в количестве 3% моль получены образцы керамики с аномально высокими свойствами - прочность составляла 600 МПа, а трещиностойкость  $8,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Диссертант не приводит пояснения, почему получены такие значения свойств, а следовало бы для подтверждения этих результатов привести величины свойств для параллельных опытов.

Второй добавкой, которую вводили в состав керамики, – ниобаты щелочных металлов Li, Na, K. Добавки вводили в количестве 0,5 – 5% масс, а результаты приведены в основном для составов с 5% масс.

Непонятно, зачем добавки синтезировали из составляющих компонентов, а оксид ниобия получали окислением ниобия, когда можно эти материалы приобрести в готовом виде.

Введение в качестве добавок ниобатов щелочных металлов при использовании диоксида циркония с 3% моль  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводят при обжиге при 1350-1500 °С к получению достаточно плотной керамики, но при этом происходит дестабилизация диоксида циркония с образованием моноклинной фазы, прочность при этом составляет на уровне 350 МПа. Наилучшими свойствами во всех случаях характеризуются образцы керамики, содержащие добавку ниобата лития. Повышение содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в керамике из  $\text{ZrO}_2$  до 9% моль позволило получить плотную керамику при обжиге при 1400 °С с прочностью при изгибе до 500 МПа и с кубической фазой  $\text{ZrO}_2$ .

Изучено влияние дополнительного введения совместно с  $\text{LiNbO}_3$  добавки оксида железа на температуру спекания и фазовый состав керамики. Введение в состав  $\text{ZrO}_2$  3% моль  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 1% масс.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  позволило снизить температуру спекания до 1200-1250 °С, однако при охлаждении образуется моноклинная фаза  $\text{ZrO}_2$ , а прочность составляет 350 МПа. Снижение температуры спекания обусловлено снижением температуры образования расплава, так как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  образуют низкотемпературную эвтектику.

Проведены биоиспытания *in vitro* для керамики с добавкой  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$ . Получены положительные результаты. Однако не понятно, почему для биоиспытаний использовали керамику  $\text{NaNbO}_3$ , когда лучшие результаты были получены для керамики с добавкой  $\text{LiNbO}_3$ . Где акт испытаний организацией с печатью?

Таким образом, можно заключить, что в диссертационной работе Смирнова С.В. разработаны новые керамические материалы на основе диоксида циркония с различным количеством стабилизатора  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавками силиката натрия и ниобатов щелочных металлов, образующими при обжиге низкотемпературный расплав, что позволило получить плотную керамику с температурой спекания на уровне 1200-1250 °С.

Замечания по диссертационной работе:

1. Замечания по методикам

- определения прочности при изгибе проводили при расстоянии между опорами 8 мм. Не указаны размеры испытываемых образцов и сколько образцов использовали для одного определения. При большом сечении (больше чем 2x2 мм) образцов и таком маленьком расстоянии между опорами значения прочности могут быть завышенными.

- для образцов с добавкой силиката натрия приведено значение трещиностойкости 8,1 МПа\*м<sup>1/2</sup>. Это большая величина. По какой методике определяли эту величину  $K_{Ic}$ , не указано.

- образцы для определения усадки представляли из себя цилиндр диаметром 7,8 мм и длиной 3,5 мм. Так ли это? Какую усадку можно определить на такой длине?

2. Не приведены характеристики используемых исходных материалов.

3. Не приведены характеристики синтезированных порошков  $\text{ZrO}_2$  – насыпная плотность, распределение частиц по размеру до и после механоактивации.

4. Не представлены данные дифференциального термического анализа порошков  $ZrO_2$ , который показывает, при какой температуре происходит кристаллизация при термообработке.
5. Спекание характеризуется величиной плотности, усадки, открытой пористостью и микроструктурой, а не только температурным диапазоном усадки. Не указаны также плотности прессовок, которые дают представления о свойствах исходного порошка.
6. Не все представленные процессы имеют достаточное теоретическое объяснение, а представлены как факты.

Сделанные замечания носят в основном указания на некоторые недостатки при оформлении работы, а также рекомендательный характер для более правильного и понятного представления экспериментальных результатов. Замечания не снижают научного и технологического уровня работы.

Содержание автореферата отражает содержание диссертации.

### **Заключение**

В результате рассмотрения представленных в диссертации научных и технологических позиций, диссертационную работу Смирнова С.В. следует считать законченной квалификационной работой, в которой на основе научного подхода к решению поставленной задачи, разработаны новые керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания за счет правильного выбора спекающих добавок с низкой температурой плавления. Полученные материалы имеют высокую плотность и механическую прочность, показали положительные результаты биоиспытаний *in vitro* и могут быть рекомендованы для применения в качестве имплантатов для замещения костных тканей при травмах.

Диссертационная работа Смирнова С.В. выполнена по научно-исследовательским программам и грантам, имеет награды, перечень которых приведен в автореферате.

Смирнов С.В. имеет 15 научных публикаций и 5 патентов, по материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и получено 4 патента. Работа была представлена на 13 научных отечественных и международных конференциях.

Диссертационная работа Смирнова С.В. «Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания» по объему научных и

технологических достижений в разработке новых керамических материалов соответствует паспорту специальности «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) «О порядке присуждения ученых степеней», а Смирнов Сергей Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Лукин Евгений Степанович



Лукин Евгений Степанович, доктор технических наук, специальность 05.17.11 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Адрес 125047, Москва, Миусская пл., д. 9. E-mail: [lukin.1938@mail.ru](mailto:lukin.1938@mail.ru). Телефон: 8-903-534-36-32.

Подпись *Е. С. Лукина*



*В.И. Вайсманс М.И.*  
МЕНДЕЛЕЕВА