

## Отзыв

**официального оппонента к.т.н. Тарасовского Вадима Павловича на диссертационную работу Смирнова Сергея Валерьевича «Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»**

На отзыв представлена диссертационная работа объёмом 127 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка и 7 таблиц. Работа состоит из введения, трёх глав (гл. 1 «Аналитический обзор литературы», гл. 2 «Материалы и методы исследования», гл. 3 «Результаты исследования и их обсуждение»), выводов, списка цитируемой литературы содержащего 148 ссылок и приложения.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы**

Изделия из керамики на основе  $ZrO_2$  находят применение в разных отраслях приборостроения, машиностроения, а также в медицине в качестве прочных конструкций для замещения костных дефектов и стоматологических имплантатов и др. Одним из препятствий для расширения областей применения такой керамики является её достаточно высокая стоимость, что связано с необходимостью использования для спекания этой керамики печей с температурой 1700 °С. Снижение температуры обжига керамики на основе диоксида циркония возможно или при применении нанодисперсных порошков, или при применении добавок, снижающих температуру спекания за счет образования низкотемпературных расплавов. При использовании керамики на основе диоксида циркония в медицине, она используется при нормальной температуре, поэтому нет необходимости в её обжиге при высоких температурах т.к. это только повышает стоимость изделий. Одним из основных требований к керамике при её использовании в медицине является наличие высокой прочности и плотности.

В связи с этим диссертационная работа, в которой предложено снижение температуры обжига керамики за счёт использования нанодисперсных порошков и специальных добавок образующих при спекании низкотемпературные расплавы, является своевременной и актуальной.

### **2. Основные результаты, полученные соискателем.**

Во введении автор обосновывает актуальность проведённых исследований в рамках данной диссертационной работы, формулирует цель и

формулирует задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Первая глава диссертационной работы («Аналитический обзор литературы») состоит из семи разделов, в первом из которых рассматриваются общие характеристики керамики на основе диоксида циркония, области и перспективы её практического использования. Во втором разделе рассмотрены факторы, влияющие на структуру и фазовый состав диоксида циркония. В третьем разделе описаны особенности формирования нанодисперсных порошков. В четвертом разделе представлены методы синтеза порошков (осаждение из растворов и золь-гель метод, методы гидротермального, плазмохимического и криохимического синтеза). В пятом разделе изложена методика расчета параметров кинетики процесса спекания с использованием кривых непрерывной усадки материала. В шестом разделе рассмотрены особенности спекания керамики по двум механизмам – механизм твердофазового спекания и механизм спекания с участием жидкой фазы. В седьмом, заключительном разделе, сформулированы основные выводы из обзора литературы. Проведённый обзор литературы показывает, что автор диссертационной работы в достаточной мере владеет анализом научно-технической литературы по теме исследования и способен выбрать обоснованные методы решения поставленных задач.

Вторая глава («Материалы и методы исследования») состоит из трёх разделов («Материалы и технология  $ZrO_2$ », «Методы исследования», «Обработка экспериментальных данных») посвящена материалам и технологии получения образцов, а также методам их исследования. Описано несколько методов синтеза порошков с использованием двух прекурсоров: оксинитрата и оксихлорида циркония, в качестве осадителя использовался водный раствор аммиака, либо карбоната аммония в неводной среде. Описаны методы обработки порошка после синтеза, такие как механоактивация, термическая обработка, введение спекающих добавок, прессование с последующим обжигом.

При проведении автором диссертационной работы использован целый спектр современных приборов и методов анализа: исследование фазового состава проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 и Дифрей 401; определение удельной поверхности порошка проводили методом адсорбции азота Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) с использованием прибора Tristar Micromeritics; дилатометрический анализ проводили на дилатометре DIL 402C 7G; определение размера кристаллов и исследование микроструктуры керамических образцов

проводили методом растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Tescan VEGA II); изучение распределения спекающей добавки, формирующей жидкую фазу, при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения TITAN 80-300; определение прочности при изгибе керамики на установке Instron 5581 методом трехточечного изгиба; оценка цитотоксичности *in vitro* посредством культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 исходя из изменений оптической плотности раствора формазана; определение открытой пористости и кажущейся плотности образцов после спекания проводили по стандартной общепринятой методике.

Третья глава («Результаты исследований и их обсуждение») состоит из 3 разделов («Получение и исследование нанокристаллической керамики на основе диоксида циркония»; «Получение и исследование низкотемпературной керамики на основе диоксида циркония (спекание с участием жидкой фазы)»; «Исследование и свойства керамики на основе диоксида циркония с использованием жидкофазообразующих добавок ниобатов щелочных металлов»), в которых описаны методы получения керамики на основе диоксида циркония и результаты ее исследований.

Выбор используемых методов исследования и интерпретация полученных результатов указывают на фундаментальную подготовку автора и не вызывают возражений. Основные полученные им результаты носят оригинальный характер.

Автореферат, 10 публикаций, в журналах, рекомендованных ВАК (переводные версии статей из этих журналов индексируются в базах Scopus, Web of Science), полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

### **3. Научная новизна.**

1 - Показано, что в результате старения рентгеноаморфных порошков диоксида циркония полученных методами «мокрой» химии, их удельная поверхность увеличивается в три раза, если температура их прокаливания составляет 330 – 450 °С.

2 – Доказана возможность значительного повышения активности порошков диоксида циркония к спеканию после их механоактивации.

3 – Доказана возможность получения плотной, прочной керамики на основе диоксида циркония при температуре спекания 1150 – 1200 °С за счёт введения в её состав добавок образующих при спекании жидкую фазу.

### **4. Достоверность полученных результатов.**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ и

применением современных методов исследования, а также сравнением полученных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной технической литературе; признанием научной общественностью публикаций в научно-технических журналах. Все исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования. Всё это дает основание считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

## **5. Практическая значимость работы.**

На основании проведенных исследований:

1 - Разработана методика синтеза (метод соосаждения) малоагрегированных нанодисперсных порошков  $ZrO_2$  (3 мол. %  $Y_2O_3$ ) что позволило получать высокопрочные керамические материалы при температуре их обжига 1400 °С, с пределом прочности при изгибе до 800 МПа.

2 - Разработан материал на основе диоксида циркония с комплексной добавкой (3 мол. %  $Y_2O_3$  – стабилизирующая добавка и 5 масс. %  $Na_2SiO_3$ ), имеющий температуру спекания 1150 – 1200 °С и предел прочности при изгибе 600 МПа.

3 - Показана перспективность применения разработанных керамических материалов (при биологических испытаниях *in vitro*) в качестве имплантатов для замещения дефектов костных тканей.

## **6. Замечания по диссертационной работе**

1 – Стр. 2 «выводы по литературному обзору», стр. 5 «циркониевая керамика стала активно применяться в качестве структурных компонентов в последние десятилетия», стр. 6 «... «мокрый» химический метод обладает преимуществом...» и др. В технической литературе желательно не использовать подобной терминологии.

2 - В работе нет раздела - использованные исходные реактивы и материалы. В связи с этим неясно кто производитель этих материалов, их химическая «квалификация», отсутствуют ссылки на ГОСТ или ТУ по которым производились эти материалы. Как следствие возникает вопрос в возможности повторения результатов этой работы в другом институте или предприятии.

3 – Стр. 37. «Получаемые порошки обладают различными характеристиками или «качеством» получаемого продукта, а именно: размер частиц, степень агрегации порошка, фазовый состав и однородность распределения элементов». К характеристика порошка относятся: размер и распределение частиц по размерам, насыпная плотность, текучесть, угол

естественного откоса, влажность, коэффициент уплотнения, слёживаемость и др. Ни одна из этих характеристик почему-то в работе не приведена.

4 – Отсутствие численных значений открытой пористости отформованных образцов затрудняет интерпретацию результатов спекания.

5 – Методики измерения. Стр. 67 «Определение прочности при изгибе», стр. 70 «Расчет открытой пористости». Неясно как эти методики соотносятся с ГОСТами принятыми в РФ.

6 – Стр. 76. Рис. 23. Два значения  $S_{уд.}$  – 52,5 и 50 м<sup>2</sup>/г. В связи с тем что в диссертационной работе отсутствуют расчеты погрешностей измеряемых величин невозможно сделать никаких выводов – эти численные значения удельной поверхности равны или нет ?

7 – Стр.73 – 74. Почему время измельчения выбрали - 67 мин ? Почему скорость вращения выбрали - 215 об/мин ?

8 – Стр. 63. «Прессовали на ручном гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 100 МПа в стальной прессформе» и стр. «80 «Прессовали на гидростатическом прессе при удельном давлении прессования 100 МПа в стальной прессформе». Это ошибка или нет ?

9 – Стр. 8. «Внесение вклада в технологию высокопрочных керамических материалов на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания и установление закономерностей формирования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств». Сформулируйте кратко внесённый вами вклад в технологию ?

10. – Стр. 5 – 14. Раздел «Введение». Из этого раздела и из диссертационной работы в целом не ясно, нужны ли в медицине такие материалы, которые разрабатываются в диссертационной работе.

## 7. Заключение

Отмеченные замечания не снижают высокого научного и технологического уровня работы. В целом можно заключить, что диссертационная работа Смирнова С.В. является законченной научно-исследовательской работой, в которой в результате комплексных исследований разработан керамический материал, который может быть рекомендован к клиническому опробыванию в качестве имплантатов для замещения дефектов костных тканей.

Учитывая новизну и актуальность проведенных исследований, теоретическую и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Смирнова С.В. на тему «Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания», по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует паспорту

специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для науки, а также изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Автор диссертационной работы, Смирнов Сергей Валерьевич, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Тарасовский Вадим Павлович, к.т.н.



Специальность: 05.17.11 – химическая технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов; Лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники; Лауреат премии им А.Н. Косыгина; Член Российской Инженерной Академии

Место работы: ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»;

Должность: ведущий научный сотрудник

Адрес: 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 16;

Электронная почта: [tarasvp@mail.ru](mailto:tarasvp@mail.ru);

Тел.: +7 (495)-276-32-72; 8-916-401-75-23

Подпись кандидата технических наук,  
Тарасовского Вадима Павловича заверяю:

