

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Черкасовой Нины Юрьевны «Фазовый состав, структура и свойства композиционных керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония с включениями гексаалюмината стронция», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

Актуальность. Интенсивное развитие машиностроения приводит к необходимости разработки керамических материалов с повышенным уровнем механических характеристик. Композиционные материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония обладают высокими показателями твердости, прочности и износостойкости, однако относительно низкой трещиностойкостью. Рациональным считается повышение данной характеристики путем формирования в спеченных материалах соединений пластинчатой формы, которые способствуют диссипации энергии трещин, формирующихся и распространяющихся в материалах. Данные процессы способствуют релаксации возникающих напряжений, что оказывает благоприятное влияние на трещиностойкость материалов. В роли таких соединений могут выступать гексаалюминаты, в частности, гексаалюминат стронция. Следует отметить, что в настоящее время проводится большое количество исследований, связанных с повышением трещиностойкости алюмоциркониевых керамических материалов за счет формирования в них соединения $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. В то же время наблюдается малое количество публикаций, в которых исследованы эффективность применения пластин гексаалюмината стронция в количестве, не превышающем 3 весовых %, и реализующиеся при этом механизмы повышения трещиностойкости.

В связи с этим, диссертационная работа Черкасовой Нины Юрьевны, направленная на изучение влияния фазового состава и структуры композиционной керамики на основе оксида алюминия и диоксида циркония с включениями гексаалюмината стронция на твердость, прочность и трещиностойкость материалов, является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Научная новизна работы состоит в выявлении двухступенчатого механизма формирования гексаалюмината стронция в субмикронной оксидной матрице; в установлении зависимости снижения размеров алюмооксидных зерен с увеличением содержания исходного порошка оксида стронция и, следовательно, с увеличением объемной доли гексаалюмината стронция. Также автором диссертационной работы доказана эффективность применения малых добавок оксида стронция с позиции

формирования гексаалюмината стронция в керамических материалах на основе оксида алюминия и диоксида циркония при свободном спекании, что способствует повышению их трещиностойкости при сохранении высокой плотности и твердости материалов. Установлен комплекс механизмов торможения трещин в разработанных материалах, которые основаны на отклонении траектории их распространения и продвижении вдоль ослабленных межфазных границ, формировании трещин-сателлитов, разрушении пластин гексаалюмината стронция по границам блоков и расположенных внутри них фрагментов.

Практическая значимость диссертации

Проведенные в диссертационной работе исследования позволили сформулировать рекомендации, обеспечивающие производство высокопрочных керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония по промышленной технологии. Новизна полученных технических решений подчеркивается наличием патента «Способ получения керамики», а их значимость – применением в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при изготовлении эндопротезов тазобедренного и коленного суставов; апробацией в ООО ИХ «ЭкоНова» и в ООО «Гло-Бел лаб».

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе НГТУ при проведении лекций и лабораторных работ по дисциплинам, связанным с керамическими материалами.

Достоверность результатов

Достоверность данных, полученных при выполнении диссертационной работы, обеспечивается комплексом взаимодополняющих методов исследования, проведением статистических методов оценки погрешности измерений. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным материаловедческим лабораториям. Полученные автором данные не противоречат сведениям, представленным в отечественной и зарубежной литературе по теме исследования. Основные результаты работы достаточно полно отражены в 20 научных работах, в том числе в 8 в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базу цитирования Scopus.

Анализ содержания диссертации

На отзыв предоставлена диссертация, изложенная на 181-странице, состоящая из введения, пяти разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 159 источников, пяти приложений.

Во введении работы раскрыта ее актуальность, сформулированы цель и задачи, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, перечислены методы исследования.

Первый раздел диссертационной работы посвящен детальному анализу научной литературы, связанной с получением керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония с высокими механическими свойствами. Проанализирован вклад различных структурных и технологических подходов к получению высокопрочной керамики. Рассмотрены существующие методы оценки трещиностойкости и механизмы ее повышения. Рассмотрена эффективность применения гексаалюминатов в качестве добавок, способствующих повышению трещиностойкости керамических материалов.

Во втором разделе автором диссертации представлены сведения о химическом составе, морфологии и размерах исходных порошков. Описаны и обоснованы технологические режимы получения образцов и использованное для этого оборудование. Представлены методы определения физических и механических характеристик материалов.

В третьем разделе диссертации описаны результаты исследований серий порошковых смесей и спрессованных образцов различного состава, спеченных при различных температурах. Проведены исследования с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, оценены физические характеристики материалов (плотность, пористость, усадка). В результате проведения исследований выявлено, что нагрев порошков оксида алюминия и оксида стронция приводит к формированию моноалюмината стронция в температурном диапазоне 900...1200 °С. Гексаалюминат стронция начинает формироваться при 1200 °С в результате реакции между моноалюминатом стронция и оксидом алюминия. Введение в исходную порошковую смесь 50 % диоксида циркония приводит к повышению температурного диапазона интенсивного образования гексаалюмината стронция до 1400...1500 °С.

Увеличение температуры спекания приводит к росту плотности и снижению открытой пористости спрессованных образцов керамических материалов. В то же время увеличение содержания исходного порошка оксида стронция, приводящего к формированию гексаалюмината стронция, приводит к снижению уровня плотности и росту открытой пористости исследуемых образцов.

Автором диссертационной работы выявлены особенности пластинчатых кристаллов гексаалюмината стронция, в частности, их фрагментарное, кристаллографически упорядоченное строение. Определено, что в алюмооксидной керамике пластины состоят преимущественно из одного или двух блоков, в то время как присутствие в материале диоксида циркония приводит к формированию пластин, состоящих из 2-3 слоев. В

результате проведенного комплекса исследований предложена схема формирования в субмикронной алюмооксидной матрице кристаллов гексаалюмината стронция.

В четвертом разделе диссертации изучены структура и механические свойства материалов с различным соотношением оксида алюминия и диоксида циркония, количество гексаалюмината стронция в которых не превышает 3 весовых %. Полученные образцы обладают достаточно высокой относительной плотностью на уровне 93...98 % от теоретической. С увеличением содержания в материалах диоксида циркония размер зерен оксида алюминия снижается более чем в 1,5 раза. Максимальное значение прочности, зафиксированное при испытании образцов на трехточечный изгиб, составляет 100 МПа, что является довольно высоким значением для алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием. Одним из достоинств диссертационной работы является проведение испытаний на трещиностойкость путем нагружения четырехточечным изгибом балки с заранее нанесенной V-образной трещиной. Полученные с использованием данного метода данные отличаются небольшим разбросом значений показателей критического коэффициента интенсивности напряжений и позволили выявить ряд закономерностей. В частности, Черкасовой Н.Ю. зафиксирована эффективность использования малых добавок гексаалюмината стронция для повышения трещиностойкости анализируемых материалов. Наиболее высокое полученное значение критического коэффициента интенсивности напряжений составляет $9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. В целом, уровень механических свойств, разработанных в диссертационной работе материалов, не уступает зарубежным материалам, полученным по аналогичной технологии производства.

Черкасовой Н. Ю. установлено влияние блочного и фрагментарного строения гексаалюмината стронция на траекторию распространения трещин, сформированных при индентировании экспериментальных керамических материалов, в которых содержание пластинок гексаалюмината стронция не превышает 3 вес. %, а их длина составляет не более 3 мкм. Выявлены механизмы повышения трещиностойкости, реализация которых обусловлена присутствием в материалах гексаалюмината стронция

В пятом разделе приведены сведения об апробации полученных материалов. Полученные в результате выполнения диссертационной работы результаты отражены в 2 патентах, апробированы на предприятиях ООО ИХ «ЭкоНова» и ООО «Гло-Бел лаб». Используются в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

В заключении представлены основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

Замечания

1. В литературном обзоре диссертации отмечается факт малого количества работ, в которых детально исследована система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и обоснованы четкие зависимости изменения комплекса механических характеристик от содержания составляющих. С этим трудно согласится. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ самая популярная в семействе керамик на основе частично стабилизированного диоксида циркония и её очень подробно исследовали более трех десятков лет назад. Все это отражено в многочисленных оригинальных и обзорных статьях.

2. В керамических композиционных материалах, содержащих кроме оксида алюминия и гексаалюмината стронция частично стабилизированный диоксид циркония повышенные значения трещиностойкости обусловлены комбинацией минимум двух действующих механизмов повышения трещиностойкости: (1) за счет фазового превращения из тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную под воздействие приложенных напряжений и (2) вследствие отклонения распространяющейся трещины, вызванного анизотропными зернами гексаалюмината стронция. В работе подробно рассмотрены детали действия второго механизма, однако первому механизму не уделено должного внимания. Даже при одинаковом размере зерна тетрагональной фазы диоксида циркония вклад мартенситного превращения из тетрагональной в моноклинную фазу в механические свойства материала может быть разным, потому что способность тетрагональной фазы испытывать мартенситный переход определяется кроме размера зерен и количества растворенного стабилизатора ещё и напряженным состоянием композита. Известны подходы для оценки доли вклада механизма повышения трещиностойкости за счет мартенситного превращения в свойства керамики на основе диоксида циркония, однако в диссертационной работе такие исследования не приведены. При наличии таких данных обсуждаемые в работе корреляционные связи между структурой, фазовым составом и механическими свойствами керамики были бы более убедительны.

3. В автореферате в Таблице 3 и в диссертации в Таблице 4.2 указаны средние размеры зерен диоксида циркония для образцов, которые полностью состоят из Al_2O_3 .

Сделанные замечания носят уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки работы Н.Ю. Черкасовой.

Заключение. Содержание диссертационной работы «Фазовый состав, структура и свойства композиционных керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония с включениями гексаалюмината стронция» Черкасовой Н. Ю. соответствует паспорту специальности 05.16.09. – Материаловедение (в машиностроении).

Диссертация содержит достаточное количество иллюстративного материала, написана грамотным научно-техническим языком. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Представленная к защите диссертация соответствует требованиям пункта II. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842) и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу.

Считаю, что автор диссертации Черкасова Нина Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении).

Официальный оппонент:


Доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории контроля качества
материалов и конструкций
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук


Николай Леонидович Савченко

634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4
тел.: +7 (3822) 49-18-81
эл.почта: savnick@ispms.tsc.ru

Подпись Н.Л. Савченко заверяю
Ученый секретарь ИФПМ СО РАН,
кандидат физико-математических наук

Н.Ю. Матолыгина

Получил в свет 02.12.2019  Н.Ю. Матолыгина

С отзывом ознакомлена 02.12.2019  Н.Ю. Матолыгина