

Проректор по научной работе НИУ МИЭТ,

С. А. Гаврилов

2024 г.



на диссертационную работу Числова Артёма Сергеевича «Стабилизация неравновесных состояний и исследование механизмов упрочняющего легирования в твердых растворах на основе диоксида циркония», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Среди многообразия конструкционных материалов особый интерес вызывает частично стабилизированный диоксид циркония, обладающий уникальным сочетанием свойств. Особую практическую значимость представляют прочностные характеристики материала, позволяющие использовать его в качестве конструкционного неметаллического высокопрочного и износостойкого материала, а также для изготовления теплоизоляционных и защитных покрытий.

Подавляющее большинство исследований выполнено на образцах, полученных различными методами керамической технологии. Наличие зеренной структуры в таких образцах приводит к необходимости учета целого ряда факторов, непосредственно определяющих прочностные характеристики материала. К ним можно отнести размеры зерен, наличие химической неоднородности как по объему зерен, так и на межзеренных границах. Это затрудняет установление корреляционных соотношений между составом, кристаллической структурой и свойствами материала.

Использование монокристаллов в качестве объекта исследований позволяет исключить из рассмотрения проблемы, связанные с наличием зеренной структуры и выявить свойства, присущие данному материалу. Одним из методов выращивания кристаллов особо тугоплавких оксидных материалов является метод направленной кристаллизации расплава в холодном тигле с использованием прямого высокочастотного нагрева, который и использовали в данной работе.

Большинство исследований механических свойств проводилось на образцах оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия или церия. Использование в качестве

стабилизатора оксидов других редкоземельных элементов может изменять как границы области существования тетрагональной фазы, так и прочностные характеристики тетрагональных твёрдых растворов. Поиск новых составов, обладающих высокими механическими свойствами и устойчивых к воздействию повышенных температур, является весьма актуальным.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа, предоставленная на отзыв, состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитированной литературы из 103 наименований. Диссертация содержит 135 страниц, включая 60 рисунков и 16 таблиц.

Во введении автором работы обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и значимость работы.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором рассматриваются особенности кристаллической структуры твердых растворов на основе ZrO_2 , а также полиморфные переходы и границы существования фаз на диаграмме состояний. Детально проанализированы особенности стабилизации неравновесных состояний и принципы выбора стабилизирующего оксида, основанные на величине ионных радиусов. Проанализированы наиболее перспективные области практического применения материала.

В Главе 2 изложено описание синтеза кристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 методом кристаллизации расплава в холодном контейнере, а также методов исследования структуры и измерения механических свойств кристаллов.

В Главах 3–6 представлены результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Методом рентгеновской дифрактометрии установлен фазовый состав, а также фазовые изменения при термообработке концентрационных серий твердых растворов на основе диоксида циркония стабилизированных оксидами гадолиния и самария. Установлены границы существования тетрагональной фазы в твердых растворах. Методом микроиндентирования измерены микротвердость и вязкость разрушения кристаллов. Подробно рассмотрены факторы, влияющие на реализацию механизмов упрочнения в данных материалах.

В Главе 7 автор проводит сравнение синтезированных кристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидами самария и гадолиния, с наиболее популярными в использовании кристаллами ZrO_2 стабилизированными оксидом иттрия.

В Заключении автор делает выводы, полученные при выполнении диссертационной работы. Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (14 статей), входящих в перечень ВАК/Scopus, и

представлены на национальных и международных научных конференциях (13 докладов). Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Анализ научных положений, выносимых на защиту

На защиту автор выносит 5 научных положений, которые обоснованы в главах 3–7.

Первое положение, выносимое на защиту, касается разности ионных радиусов используемых стабилизирующих оксидов, что помогает понять их влияние на границы существования тетрагональной фазы.

Второе положение, выносимое на защиту, относится к влиянию концентрации стабилизирующего оксида на количественное содержание t и t' фаз в исследуемых кристаллах.

Третье положение, выносимое на защиту, доказывается в ходе исследований локального изменения фазового состава под нагрузкой, проведенных методом комбинационного рассеяния света. Экспериментально установлено, что увеличение степени тетрагональности трансформируемой фазы в исследуемых кристаллах приводит к реализации механизма трансформационного упрочнения и увеличению вязкости разрушения.

Четвёртое положение, выносимое на защиту, имеет значительный практический интерес. Подробное описание фазовых изменений и изменений прочностных характеристик при термообработке представлены в главах 4 и 6.

Пятое положение, выносимое на защиту, демонстрирует влияние ионного радиуса стабилизирующего оксида на вязкость разрушения тетрагональных кристаллов и подробно рассматривается в главе 7.

Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, формулировки и достоверность не вызывают сомнений.

Теоретическая и практическая ценность диссертации

Установлено, что подавление образования моноклинной фазы в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ наблюдается при $x \geq 0,028$ и $0,037$ для Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , соответственно. Показано, что при использовании более крупного катиона Sm^{3+} , по сравнению с Gd^{3+} , стабилизация тетрагональных модификаций диоксида циркония происходит при больших концентрациях Sm_2O_3 по сравнению с Gd_2O_3 .

Методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии изучена двойниковая структура кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$. Показано, что t фаза образует области, состоящие из крупных двойников с характерными размерами 200–500 нм, вокруг которых расположены области с двойниками t' фазы, размеры которых составляют

порядка 10 нм. Экспериментально установлено неоднородное распределение Gd_2O_3 между этими фазами: содержание Gd_2O_3 в t' фазе почти в 3 раза превышает его концентрацию в t фазе.

Обнаружена анизотропия величины вязкости разрушения кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ в зависимости от кристаллографической ориентации, причем эта анизотропия более выражена для составов с высокими значениями вязкости разрушения.

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы с целью получения новых конструкционных материалов на основе диоксида циркония, включая использование более эффективных стабилизирующих оксидов с целью улучшения прочностных свойств. Данные материалы обладают широкий спектр возможных применений в различных областях науки и техники.

Научная новизна диссертационных исследований заключается в следующем:

Установлена зависимость вязкости разрушения твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ от кристаллографического направления и состава кристаллов. Показано, что при увеличении разницы в размерах ионных радиусов между катионом стабилизирующего оксида и катионом матрицы (Zr^{4+}) увеличивается эффективность трансформационного механизма упрочнения. Обнаружено, что неоднородность состава тетрагональных твердых растворов приводит к изменению морфологии двойниковой структуры.

Достоверность и надёжность результатов

Использование отработанных методик измерений, таких как рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия, микроиндентирование и других методик подтверждает достоверность и воспроизводимость полученных результатов. Составы всех кристаллов соответствовали заявленным, что подтверждается исследованием, проведенным методом энергодисперсионного анализа. Представленные результаты опубликованы автором в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, и представлены на международных научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Новые результаты, полученные в работе, представляют интерес для инженеров и ученых, специализирующихся в физике высокотемпературных оксидных материалов и химии твердого тела. Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в таких организациях, как Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), ИФТТ РАН, ООО

НТО «ИРЭ-Полнос», АО «ЭКОН», Научно-исследовательский физико-технический институт (НИФТИ ННГУ), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН.

Замечания

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Числова А.С. следует, тем не менее, сделать ряд замечаний:

1. В работе недостаточно подробно освещен вопрос о двойниковой структуре. Электронограммы и дифрактограммы свидетельствуют о том, что структура монокристаллическая, в тоже время структура состоит целиком из множества двойников.
2. Быстрое охлаждение образцов должно было привести к значительным остаточным напряжениям. В какой степени наблюдаемое улучшение механических свойств может быть связано с релаксацией напряжений?
3. В работе вязкость разрушения определяли методом индентирования, при этом предполагается, что в исследуемых образцах формируются трещины Пальмквиста. Однако из текста диссертации не ясно, как проверяли предполагаемую геометрию трещины?
4. Автор, к сожалению, не поставил себе целью получить в работе конкретный материал с определенными свойствами, он ограничился изучением общих закономерностей. Конкретный пример получения материала с заданными параметрами состав-термообработка-свойства, на основе выявленных закономерностей, значительно дополнил бы полезные результаты исследований.

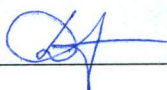
Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные данные не вызывают сомнения. Работа является логически целостным и завершенным научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты.

Таким образом, диссертация Числова Артёма Сергеевича «Стабилизация неравновесных состояний и исследование механизмов упрочняющего легирования в твердых растворах на основе диоксида циркония» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, в котором содержится решение важной научной задачи в области создания конструкционных неметаллических материалов, обладающих высокими механическими свойствами и устойчивых к воздействию повышенных температур, что имеет существенное значение для развития страны.

Диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Числова А.С. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании Ученого совета Института «Перспективных материалов и технологий» НИУ МИЭТ. На заседании присутствовало 20 человек из 23 членов Совета. Результаты голосования: «за» – 20 человек, «против» – нет, «воздержалось» – нет. Протокол заседания № 5 от 17 января 2024 г.

Зам. директора по НД Института ПМТ, к.т.н.

 Дронов А.А.

Профессор, д.т.н.

 Штерн Ю.И.

Ученый секретарь Института ПМТ, к.х.н.

 Михайлова М.С.