

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ

по защите диссертации Числова Артёма Сергеевича на тему
**«Стабилизация неравновесных состояний и исследование механизмов
упрочняющего легирования в твердых растворах на основе диоксида циркония»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» и состоявшейся
в НИТУ «МИСИС» 20.02.2024 г.

Диссертация принята к защите Диссертационным советом НИТУ «МИСИС»
11.12.2023 г., протокол № 16.

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения полупроводников и диэлектриков федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Табачкова Наталия Юрьевна, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ МИСИС, старший научный сотрудник отдела нанотехнологий научного центра лазерных материалов и технологий ИОФ РАН.

Экспертная комиссия утверждена Диссертационным советом НИТУ МИСИС (протокол № 16 от 11.12.2023 г.) в составе:

1. Костишин Владимир Григорьевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии материалов электроники НИТУ МИСИС – председатель комиссии;
2. Черепецкая Елена Борисовна – д.т.н., профессор кафедры физических процессов горного производства и геоконтроля, главный научный сотрудник лаборатории «Лазерно-ультразвуковая диагностика структуры и свойств горных пород и гетерогенных конструкционных материалов» НИТУ МИСИС;
3. Ховайло Владимир Васильевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС;
4. Писаревский Юрий Владимирович – главный научный сотрудник лаборатории ростовых технологий синтеза и выращивания кристаллов Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники (КККиФ) НИЦ «Курчатовский институт»;
5. Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

В качестве ведущей организации утверждено федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Москва, г. Зеленоград.

Экспертная комиссия отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- синтезированы две серии кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ в диапазоне концентраций $x = 0,02-0,06$ и проведено систематическое исследование их фазового состава. Установлено, что подавление образования моноклинной фазы в кристаллах 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 .

- установлено, что увеличение концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 или Sm_2O_3 приводит к уменьшению содержания трансформируемой t фазы в кристаллах, причем, ее количество при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида тем больше, чем больше радиус трехвалентного катиона.

- 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.

- показано, что увеличение содержания Gd_2O_3 или Sm_2O_3 в тетрагональных кристаллах приводит к уменьшению вязкости разрушения. Наблюдаемая зависимость обусловлена уменьшением содержания трансформируемой тетрагональной фазы, а также уменьшением ее трансформационной способности, вносящих основной вклад в механизм трансформационного упрочнения кристаллов.

- обнаружена анизотропия величины вязкости разрушения кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от кристаллографической ориентации, причем эта анизотропия более выражена для составов с высокими значениями вязкости разрушения. Максимальные значения вязкости разрушения 13 и 14 МПа·м^{1/2} для $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,037}$ соответственно, получены на плоскости (100).

- показано, что термообработка кристаллов при температуре 1600 °С в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода приводит к существенному уменьшению значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,05$ вследствие образования моноклинной фазы. Такая же термообработка кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($0,028 \leq x \leq 0,04$) приводила к увеличению вязкости разрушения кристаллов вследствие перераспределения содержания стабилизирующего оксида между двумя тетрагональными фазами, приводящего к увеличению трансформационной способности. Кроме того, увеличение вязкости разрушения кристаллов после отжига было обусловлено также механизмом сегнетоэластичного упрочнения вследствие переориентации двойников.

- проведен сравнительный анализ структурных и механических характеристик кристаллов в зависимости от ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду $R_{Y^{3+}} = 1,019 \text{ \AA} < R_{Gd^{3+}} = 1,053 \text{ \AA} < R_{Sm^{3+}} = 1,074 \text{ \AA}$. Значения вязкости разрушения тетрагональных кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ (где $R = Y, Gd, Sm$) увеличивается с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона. Показано, что ионный радиус катиона стабилизирующего оксида оказывает влияние на механические характеристики кристаллов опосредованным образом, а именно, через особенности фазообразования и изменения фазовых соотношений в исследуемых твердых растворах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- 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.

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

- определены концентрационные диапазоны твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$, обеспечивающие получение кристаллов с высокими значениями вязкости разрушения и микротвердости.

- показано, что механические характеристики кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ превышают по величине вязкости разрушения значения широко используемых в настоящее время твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$.

- установлена возможность повышения вязкости разрушения кристаллов с помощью термообработки при сохранении значений микротвердости.

- определены составы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$, сохраняющие высокие механические характеристики при эксплуатации в условиях повышенных температур.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- достоверность научных результатов подтверждается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, а также использованием аттестованных методик при измерении функциональных свойств материалов и исследовании структуры твердых растворов.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в разработке плана научной работы и постановке задач. Непосредственном участии в экспериментах, в том числе в исследовании фазового состава, структуры и механических свойств кристаллов, а также анализе результатов. Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ синтезированы методом направленной кристаллизации из расплава в холодном контейнере при непосредственном участии автора работы.

Материалы диссертации Числова Артёма Сергеевича опубликованы в 14 печатных работах, в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и базы Web of Science/Scopus.

Пункт 2.6 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС соискателем ученой степени кандидата наук не нарушен.

Диссертация Числова Артёма Сергеевича соответствует критериям п. 2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСИС», так как в ней на основании выполненных автором исследований содержится решение задач по определению

- минимальной концентрации стабилизирующего оксида, необходимого для получения тетрагональных твердых растворов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$;

- взаимосвязи между концентрациями стабилизирующих оксидов и количественным содержанием тетрагональных фаз в кристаллах;

- морфологии двойниковой структуры и особенностей пространственного распределения тетрагональных фаз в зависимости от состава кристаллов;

- устойчивости структурных и механических характеристик кристаллов к высокотемпературной термообработке в средах с различным парциальным давлением кислорода;

- влияния различных механизмов упрочнения на вязкость разрушения кристаллов в зависимости от состава и режимов термообработки.

Полученные в работе результаты имеют важное научное значение и являются перспективными в решении практических задач.

Экспертная комиссия приняла решение о возможности присуждения Числову Артёму Сергеевичу ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

При проведении тайного голосования экспертная комиссия в количестве 4 (четырёх) человек, участвовавших в заседании, из 5 (пяти) человек, входящих в состав комиссии, проголосовала: за 4 (четыре), против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель Экспертной комиссии



В.Г. Костишин

20.02.2024