

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Марек Ірини Олегівни**
«Фізико-хімічні властивості нанодисперсних порошків системи
ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата
хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія

Актуальність теми дисертації. Трансформаційно – зміцнені матеріали системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ на основі тетрагонального твердого розчину ZrO₂, сумісно стабілізованого оксидами ітрію та церію, характеризуються високою міцністю, в'язкістю і низькотемпературною фазовою стабільністю у вологому середовищі. Для ефективної дії механізму трансформаційного зміцнення необхідно поєднувати метастабільність фази T-ZrO₂ і її здатність до фазового перетворення T-ZrO₂→M-ZrO₂. При створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі ZrO₂ існує безпосередній зв'язок між процесами отримання вихідних порошків і властивостями матеріалів. Використання дисперсних систем піднімає цілий ряд питань, пов'язаних з їх активністю і метастабільністю, оскільки наявність в матеріалі, крім рівноважних, ще і метастабільних фаз при малих концентраціях стабілізуючих оксидів може істотно впливати як на температуру фазового переходу T-ZrO₂→M-ZrO₂, так і на кінетику процесу. Тому особливості утворення метастабільних фаз ZrO₂ і фактори, що впливають на їх стійкість, в даний час інтенсивно вивчаються.

Властивості вихідних порошків залежать від методу їх одержання. Дослідження по розробці нових методів та удосконаленню існуючих обумовлені тим, що універсального методу отримання нанокристалічних порошків на основі ZrO₂, який би повністю відповідав вимогам створення будь-якого класу матеріалів, немає. Тому удосконалення методу гідротермального синтезу у лужному середовищі, використання якого обумовлено хімічними властивостями компонентів системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂, та визначення основних фізико-хімічних властивостей нанодисперсних порошків на основі ZrO₂ системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ в процесі одержання та термічної обробки **актуально** для створення матеріалів на основі ZrO₂ конструкційного та медичного призначення, що характеризуються підвищеною фазовою стабільністю у вологому середовищі.

Дана дисертаційна робота пов'язана з тематикою досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Оцінка обґрунтованості наукових положень дисертації, висновків, їх достовірність і новизна. Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертаційній роботі, відзначаються достатньою новизною. Обґрунтованість і достовірність отриманих у роботі результатів базується на застосуванні широкого комплексу сучасних експериментальних і аналітичних методів, які взаємно доповнюються: рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, скануючої електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії (петрографії), методу БЕТ; хімічного і мікро-рентгеноспектрального аналізів. Для визначення низькотемпературної фазової стабільності матеріалів використано моделювання прискореного старіння кераміки у гідротермальних умовах.

У процесі досягнення мети і вирішення завдань дослідження вперше були отримані наступні наукові результати:

- Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанодисперсні порошки твердих розчинів на основі ZrO_2 , стабілізованого оксидами ітрію, церію та сумісно стабілізованого Y_2O_3 та CeO_2 з використанням сумісно осадженої суміші гідроксидів з залишковою вологістю 15–20 %.

- Вивчено вплив складу твердого розчину на основі ZrO_2 на фізико-хімічні властивості (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) одержаних нанодисперсних та нанокристалічних порошоків в процесі термічної обробки. Визначено, що, здатність фази T- ZrO_2 до фазового переходу метастабільний T- $ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ підвищується при збільшенні вмісту CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 .

- Визначено особливості еволюції мікроструктурних складових одержаних порошоків і показано відсутність росту первинних частинок порошоків при термічній обробці до 1150 °С.

- Досліджено низькотемпературну фазову стабільність матеріалів, одержаних з порошоків, що термічно оброблені за різних умов та встановлено оптимальну температуру термічної обробки вихідних порошоків.

Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики. Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей порошоків твердих

розчинів на основі ZrO_2 системи ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 становлять наукову основу створення трансформаційно-зміцнених матеріалів конструкційного, у тому числі медичного, призначення, завдяки наданій можливості прогнозування особливості фазових перетворень ZrO_2 при термічній обробці до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані результати досліджень використано при створенні керамічного шару головки ендопротезу за допомогою електронно-променевого нанесення покриттів методом осадження з парової фази (ЕВ-РВД). Крім того, вони перспективні для розробки матеріалів системи ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , що характеризуються підвищеними характеристиками міцності та низькотемпературною фазовою стабільністю.

Повнота викладу основних результатів дисертації. За матеріалами дисертації опубліковано 19 друкованих праць: 9 статей, з яких 3 віднесено до 3-го квартиля, а 4 опубліковано у фахових виданнях і 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 199 найменувань, одного додатку. Роботу викладено на 184 сторінках, вона включає 50 рисунків, 11 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, зазначено методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність, вказано особистий внесок автора, наведено дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано літературні дані за темою дисертаційної роботи. Показано, що властивості матеріалів на основі ZrO_2 , визначаються дією механізму трансформаційного зміцнення, що обумовлює необхідність збереження в них метастабільного тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 ($T\text{-}ZrO_2$), здатного до контрольованого фазового перетворення $T\text{-}ZrO_2 \rightarrow M\text{-}ZrO_2$. На основі аналізу даних літератури про фазові рівноваги в обмежуючих системах визначено, що в системі ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 в інтервалі $1250\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ існує вузьке поле $T\text{-}ZrO_2$, яке витягнуто уздовж подвійної обмежуючої системи ZrO_2 - CeO_2 . При зазначених температурах розчинність Y_2O_3 в $T\text{-}ZrO_2$ досягає 2 мол. %, а CeO_2 – 18 мол.%,

що відкриває можливість створення матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ з різними співвідношеннями Y_2O_3 і CeO_2 в $T-ZrO_2$. Розглянуто особливості фазових перетворень метастабільних твердих розчинів на основі ZrO_2 і проаналізовано концепції існування метастабільних фаз ZrO_2 від кімнатної температури до 600–800 °С. Представлено теорії, які використовують для пояснення старіння матеріалів на основі ZrO_2 у вологому середовищі. Показано, відсутність універсального методу, який відповідав би вимогам створення будь-якого матеріалу, що обумовлює необхідність нових підходів до існуючих методів, зокрема, методу гідротермального синтезу у лужному середовищі. На основі аналізу даних літератури сформульовано мету та завдання дослідження.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, представлено метод гідротермального синтезу у лужному середовищі, розглянуто методи та методики, які використано для дослідження фізико-хімічних властивостей порошків після одержання та термічної обробки в інтервалі 400 – 1300°С.

У третьому розділі визначено фізико-хімічні властивості нанодисперсних та нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ після одержання та термічної обробки при 400–1300 °С. Детально представлено результати мікрорентгеноспектрального та диференціально-термічного аналізів одержаних порошків. Показано, що характер виділення адсорбованої вологи у одержаних порошках корелює з їх хімічним складом: при наявності у твердому розчині на основі ZrO_2 оксиду церію вказаний процес інтенсифікується. В порошках сформувалася трирівнева структура: первинні частинки–агрегати–агломерати. Кристалізація твердих розчинів на основі ZrO_2 проходить в процесі гідротермального синтезу, а утворення метастабільного кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 ($F-ZrO_2$) зумовлює нерівноважний стан одержаних порошків та їх підвищену активність у процесі створення композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

Досліджено фазові переходи твердих розчинів на основі ZrO_2 в процесі термічної обробки за допомогою методів рентгенофазового аналізу і петрографії та визначено температурні інтервали фазових перетворень твердих розчинів на основі ZrO_2 в залежності від їх складу. Розраховано параметри кристалічних ґраток порошків після одержання та термічної обробки в інтервалі 400 – 1300 °С. Особливості залежностей об'ємів

елементарних комірок всіх порошків від температури термічної обробки пояснено спотворенням кристалічних ґраток внаслідок дії різних механізмів при сумісній стабілізації твердого розчину на основі ZrO_2 оксидами ітрію та церію, а також співвідношенням вказаних оксидів у твердому розчині. На підставі визначення ступеня тетрагональності порошків показано, що в порошках утворюється фаза $T-ZrO_2$, здатність якої до фазового переходу $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ збільшується при сумісній стабілізації ZrO_2 оксидами ітрію та церію. Це підвищує ефективність дії механізму трансформаційного зміцнення в керамічних матеріалах на основі твердих розчинів ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2). Визначено, що характер зміни питомої поверхні порошків обумовлено температурними інтервалами фазового переходу $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ та спіканням порошків вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Дослідження нанокристалічного порошку за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності показало, що розмір первинних частинок до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ майже не змінюється.

У четвертому розділі досліджено стабільність фазового складу матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ методом прискореного старіння у гідротермальних умовах. Для дослідження обрано порошки, які були термічно оброблені при 700 та $850\text{ }^\circ\text{C}$, що обґрунтовано особливостями фазових перетворень твердих розчинів на основі ZrO_2 . В процесі дослідження використано дві термообробки зразків в гідротермальних умовах. Перший термін витримки становив 7 годин. Після дослідження зразки повторно обробили в гідротермальних умовах ще 7 годин, тобто другий термін витримки становив 14 годин. За результатами рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів встановлено підвищену стійкість до низькотемпературної деградації властивостей матеріалів складу (мол %): $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ та $88ZrO_2-12CeO_2$. Визначено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошків – $850\text{ }^\circ\text{C}$.

У п'ятому розділі показана перспективність застосовування досліджених нанокристалічні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ для створення покриттів на металевих імплантатах методом електронно-променевого осадження з парової фази (ЕВ-РВД). Експеримент здійснено на електронно-променевій установці УЭ-159 ТОВ «НВП «ЕЛТЕХМАШ», м. Вінниця. На зразки зі сплаву $Ti-Nb-Si$ діаметром 10 і висотою 12 мм нанесено двошарове покриття – шар металевий цирконію/керамічний шар. Одержано двошарове покриття "металевий

Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчасто-подібна мікроструктура. Проведені дослідження показали ефективність використання методу EB-PVD для створення керамічного шару головки. Удосконалення методики нанесення керамічного покриття на металеву основу дозволить отримати двокомпонентну головку ендопротезу кульшового суглобу.

Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Зауваження по дисертаційній роботі

1. Основними параметрами при отриманні матеріалів гідротермальним синтезом, які визначають кінетику процесів, що протікають і властивості отриманих продуктів, є початкове значення рН, тривалість і температура синтезу, а також тиск в системі (автоклаві). У роботі зазначено, що середовище лужне, температура 225°C, тривалість 4 години, тиск 1,6 МПа. Чим обумовлений такий вибір параметрів при отриманні зазначених матеріалів?
2. Отримані результати досліджень використано при створенні керамічного шару головки ендопротезу за допомогою електронно-променевого нанесення покриттів методом осадження з парової фази (EB-PVD). Чи підтверджено використання на практиці даних матеріалів? Якщо так, то в яких організаціях. Якщо ні, то побажання успіху у впровадженні отриманих матеріалів.
3. Не сформульовані переваги запропонованих матеріалів для ендопротезів у порівнянні з традиційними матеріалами, які використовуються для цих цілей.
4. В роботі зазначено, що для проведення експериментів по визначенню стабільності фазового складу нанокристалічних порошків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) методом холодного одновісного пресування сформовано зразки діаметром 20 мм і висотою 4,5–5 мм. Як впливає масштабний фактор на визначення стабільності фазового складу нанокристалічних порошків і на їх механічні властивості?

