

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

доктора технічних наук, професора Верещака Віктора Григоровича про дисертаційну роботу Марек Ірини Олегівни «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, яку представлено на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертації.

Стабілізований діоксид цирконію одна з найбільш досліджуваних сполук цирконію, на основі якої розроблено нове покоління керамічних конструкційних і функціональних матеріалів, каталізаторів та адсорбентів.

Унікальне поєднання високої міцності та в'язкості руйнування, стійкості до впливу агресивних хімічних середовищ, низької теплопровідності, вогнетривкості, іонної провідності, біоінертності обумовлює науковий і практичний інтерес до матеріалів на основі ZrO_2 .

Суттєвою проблемою при використанні композитів на основі ZrO_2 є старіння, що відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхні матеріалу у присутності води (вологому середовищі). На сьогоднішній день універсального вирішення цієї проблеми не знайдено. Комплексна стабілізація ZrO_2 оксидами Y_2O_3 , CeO_2 сприяє підвищенню стійкості до старіння (низькотемпературної деградації властивостей). Однак даних про вплив CeO_2 на стійкість композитів на основі ZrO_2 до старіння у науковій літературі відсутні.

Тому визначення основних фізико-хімічних закономірностей формування нанорозмірних порошків в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ та вивчення фізико-хімічних властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) при одержанні їх в гідротермальних умовах є актуальною задачею, вирішення якої дозволить створити перспективні трансформаційно-зміцнені композити на основі ZrO_2 з підвищеною стійкістю до низькотемпературної деградації властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням відомчої тематики в ПІМ ім. І. М. Францевича НАН України: 0112U002087 «Дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах з метою створення фізико-хімічних основ для синтезу нанокристалічних порошків і композиційних матеріалів функціонального та конструкційного призначення»

(2012–2014 pp.); 0115U002111 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $Al_2O_3-ZrO_2-NiO$ і $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення» (2015–2017 pp.); 0116U004773 «Дослідження та розробка нових біосумісних матеріалів на основі сплавів титану, кальцій-фосфатних матеріалів, біосіталів та біоінертної кераміки для використання в реконструктивно-відновлювальній хірургії» (2016–2019 pp.); 0117U000258 «Розробка оксидних матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно легованого оксидами гадолінію, лантану, ітрію, церію, для створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях газотурбінних двигунів» (2017–2021 pp.); 0118U001054 «Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $Al_2O_3-TiO-Ln_2O_3$, де $Ln=(Nd, Er, Yb)$ і $Al_2O_3-ZrO_2-CoO$ та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків» (2018–2020 pp.); 0118U006214 «Створення біоматеріалів з остеоіндуктивними властивостями для відновлення кісткової тканини та функцій травмованих кісток» (2018–2019 pp.); 0120U101165 «Нові перспективні матеріали на основі діоксиду цирконію для керамічного шару термобар'єрних покриттів з пониженою теплопровідністю і збільшеним терміном експлуатації для лопаток газотурбінних двигунів різноманітного призначення» (2020–2021 pp.); 0221U102477 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al_2O_3, TiO_2, Ln_2O_3 (де $Ln - La, Er, Dy, Yb$); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів на основі системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ та стекел і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів» (2021–2023 pp).

Об'єм і структура дисертації. 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.

Повнота викладу основних результатів дисертації у фахових виданнях. 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.

Достовірність та обґрунтованість сформульованих у дисертації наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечується застосуванням комплексного підходу при розв'язанні поставлених науково-практичних і експериментальних завдань із залученням, сучасних методів визначення фізико-хімічних і технологічних властивостей порошків діоксиду цирконію, включаючи – рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, скануючу електронну мікроскопію, оптичну мікроскопію (петрографію), низькотемпературну адсорбція/десорбція азоту (метод БЕТ), хімічний і мікро-рентгеноспектральний аналізи, моделювання прискореного старіння кераміки у гідротермальних умовах.

Наукові положення обґрунтовані і не викликають сумніву, оскільки узгоджуються з даними інших дослідників і не суперечать класичним уявленням щодо хімії сполук цирконію. Висновки дисертації та рекомендації мають завершений характер, є виваженими, ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах і відображають наукову новизну і практичну значення роботи.

Наукова новизна отриманих результатів. Дисертаційна робота характеризується новизною, тому що вперше:

–вивчено вплив складу твердого розчину на основі ZrO_2 на фізико-хімічні властивості одержаних нанодисперсних та нанокристалічних порошків в процесі термічної обробки; встановлено, що в порошках утворюється фаза Т- ZrO_2 , здатність якої до фазового переходу метастабільний Т- $ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ підвищується при збільшенні вмісту CeO_2 у складі твердого розчину $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$;

–встановлено особливості еволюції мікро структурних складових нанопорошків в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ при гідротермальну методі їх отримання; виявлено відсутність росту первинних частинок при нагріванні до 1150 °С.

–встановлено збереження 100 % Т- ZrO_2 в композитах складу (мол %): $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ та $88ZrO_2-12CeO_2$, що вказує на їх підвищену стійкість до низькотемпературної деградації властивостей (старіння). Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошків – 850 °С.

–досліджено низькотемпературну фазову стабільність (старіння) матеріалів, одержаних з порошків, що термічно оброблені за різних умов.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати дослідження є науковою основою для створення дрібнозернистих композитів на основі ZrO_2 системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, що характеризуються

підвищеною щодо системи $ZrO_2-Y_2O_3$ стабільністю фазового складу у присутності води (вологому середовищі).

Визначені фізико-хімічні властивості одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400–1300 °С дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень в трансформаційно-зміцнених матеріалах на основі ZrO_2 конструкційного, у тому числі медичного, призначення. Отримані результати можуть бути використані для розробки матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, що характеризуються підвищеними характеристиками міцності та низькотемпературною фазовою стабільністю.

Проведено дослідження ефективності використання одержаних порошків для створення керамічного шару головки ендопротезу за допомогою електронно-променевого нанесення покриттів методом осадження з парової фази (ЕВ-РVD). Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчасто-подібна мікроструктура.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми та показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами. Сформульовано мету та задачі, що необхідно вирішити для її досягнення, окреслено об'єкт, предмет та методи досліджень. Відображена наукова новизна, практична цінність, апробація та публікації отриманих результатів з зазначенням особистого внеску здобувача.

У першому розділі представлено критичний огляд друкованих джерел 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 (Т- ZrO_2), здатного до контрольованого фазового перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ (моноклінний твердий розчин на основі ZrO_2).

Показано, що матеріали системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ поєднують високу міцність Y-TZP з високим критичним коефіцієнтом в'язкості руйнування (K_{Ic}) та стійкістю до процесу старіння Ce-TZP. Визначено, що в цих дрібнозернистих матеріалах фаза Т- ZrO_2 зберігається не тільки до кімнатної температури, але і до 77 К (-196 °С). Основний механізм зміцнення матеріалів вказаної системи – трансформаційне зміцнення. Домінуючу роль в гранично досяжних властивостях матеріалів вказаної системи грає здатність до перетворення метастабільних зерен Т- ZrO_2 під впливом напруження в зоні поширення тріщини. Діапазон вмісту стабілізаторів, що забезпечують

оптимальну міцність і в'язкість матеріалів вказаної системи, остаточно не визначено.

Розглянуто особливості фазових перетворень метастабільних твердих розчинів на основі ZrO_2 і показано, що мартенситне фазове перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ зазвичай бездифузійне і проявляє атермальну кінетику. Кращими критеріями для характеристики мартенситного перетворення є геометричні та кристалографічні фактори, а не кінетика. Проаналізовано концепції існування метастабільних фаз ZrO_2 від кімнатної температури до 600–800 °С. Показано, що на стабілізацію високотемпературних фаз в твердих розчинах заміщення на основі ZrO_2 впливає іонний радіус стабілізуючого катіона і наявність кисневих вакансій. Стабільність $T-ZrO_2$ при кімнатній температурі може бути змінена або шляхом збільшення параметрів ґратки (при стабілізації CeO_2), або шляхом введення кисневих вакансій (при стабілізації Y_2O_3).

Представлено теорії, які використовують для пояснення старіння матеріалів на основі ZrO_2 у вологому середовищі. Показано, що старіння відбувається шляхом поступального перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхні, що призводить до мікро розтріскування і поверхневої шорсткості.

Показано, що для виготовлення вихідних нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ використовують різноманітні методи – сумісного осадження, гідротермальний, золь-гель, плазмохімічний та інші. Відсутність універсального методу, який відповідав би вимогам створення будь-якого матеріалу, 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 синтезу вихідних нанодисперсних порошків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей.

Вихідні нанодисперсні суміші одержано методом гідротермального синтезу у лужному середовищі (ГТС) з попередньо сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію, церію. При проведенні гідротермального синтезу використано лише вологу (15–20%), яка залишилась в осадах сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів після кип'ятіння, фільтрації, попередньої сушки. Додатково дистильовану воду не використовували. ГТС нанодисперсних порошків у лужному середовищі проведено в лабораторному автоклаві при 225 °С протягом 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідав тиску насиченої пари води при цій температурі. Після синтезу сформувалась система осад-маточний розчин. Для вивчення особливостей варіювання фізико-хімічними властивостями

нанокристалічних порошків, одержаних з нанодисперсних сумішей, проведено їх термічну обробку в інтервалі 400–1300 °С у лабораторній електропечі SNOLE 7.2/1100 та муфельній печі

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. Результати мікро рентгеноспектрального аналізу показали, що склад сумішей $Zr(3Y)$, $Zr(3Y_2Ce)$, $Zr(2,5Y_5Ce)$, $Zr(2Y_8Ce)$, $Zr(12Ce)$ після гідротермального синтезу у лужному середовищі практично відповідає розрахованому, а домішки (CaO , HfO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3) в сумі становлять не більше 1 мас. %.

Термічні криві ДТА з дериватограм одержаних порошків представлено на рис. 3.2-3.7 (с.77). На всіх кривих ДТА виявлено інтенсивні ендотермічні ефекти з мінімумами при 100–110 °С, що супроводжуються втратою ваги на 5–9 % і які пов'язані з видаленням адсорбованої вологи з одержаних порошків. Незначні ендотермічні ефекти, також пов'язані з виділенням залишкової вологи, зафіксовано при 220–230 °С, але вони не супроводжуються суттєвими втратами ваги. Екзотермічні ефекти на кривих ДТА порошків $Zr(12Ce)$, $Zr(2Y_8Ce)$, $Zr(3Y_2Ce)$ та пологий у порошку $Zr(2,5Y_5Ce)$ при 310–320 °С пов'язано з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після ГТС у лужному середовищі. Характер виділення адсорбованої вологи у одержаних порошках корелює з їх хімічним складом: при наявності у твердому розчині оксиду церію вказаний процес протікає більш інтенсивно.

Фізико-хімічні властивості вихідних порошків наведено в таблиці 3.1(с.84) Морфологію первинних частинок представлено на рис. 3.9. (с.88). В порошках сформувалася трирівнева структура: *первинні частинки–агрегати–агломерати*. Розмір первинних частинок округлої форми до 5 нм. Пряме розділення ґраток підтверджує, що кристалізація твердих розчинів на основі ZrO_2 в нанодисперсних порошках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y_2Ce)$, $Zr(2,5Y_5Ce)$, $Zr(2Y_8Ce)$, $Zr(12Ce)$ проходить в процесі ГТС. Утворення низькотемпературного метастабільного $F-ZrO_2$ зумовлює нерівноважний стан одержаних порошків та їх підвищену активність у процесі створення композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

За даними РФА, фазове перетворення метастабільного $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ розпочинається при 700 °С та завершується при 850 °С. На відміну від цього, в порошку $Zr(12Ce)$ після 700 °С та 850 °С зафіксовані лише сліди $T-ZrO_2$, а фазове перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ завершується при 1000 °С, тобто, за даними РФА, температура фазового перетворення метастабільного $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ у вказаному порошку підвищується на 100 °С (табл. 3.2 с.90).

Мікроструктурні дослідження, виконані методом петрографії, показали, що фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ починається вже після 400 °С. Розбіжність результатів фазового аналізу за методами петрографії та РФА обумовлене роздільною здатністю останнього.

Утворення твердих розчинів на основі ZrO_2 в процесі термічної обробки нанокристалічних порошків $\text{Zr}(3\text{Y})$, $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$, $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$, $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$, $\text{Zr}(12\text{Ce})$ супроводжується зсувом дифракційних рефлексів (111) та (200) ZrO_2 на рентгенограмах.

Тверді розчини на основі ZrO_2 з Y_2O_3 та CeO_2 – це тверді розчини заміщення. Залежності об'ємів елементарних комірок всіх порошків від температури термічної обробки представлено на рис. 3.13 (с.103). Для порошків $\text{Zr}(3\text{Y})$, $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$ та $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$ спостерігається практично монотонне збільшення об'єму елементарної комірки $T\text{-ZrO}_2$ при термічній обробці в інтервалі 850–1300 °С, для порошку $\text{Zr}(12\text{Ce})$ об'єм елементарної комірки $T\text{-ZrO}_2$ несуттєво залежить від температури у вказаному інтервалі, а для порошку $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$ монотонність відсутня. Вказані особливості, можливо, пов'язані зі 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.

Важливою характеристикою кристалічної ґратки, що виникає в результаті мартенситного фазового перетворення, є ступінь її тетрагональності. Для матеріалів з високими в'язкістю руйнування і міцністю характерні підвищені значення ступеня тетрагональності.

Сумісна стабілізація ZrO_2 оксидами ітрію та церію призводить до збільшення ступеня тетрагональності кристалічної ґратки порошків. Співвідношення с/а для порошків $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$, $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$, $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$, $\text{Zr}(12\text{Ce})$ зі незначними коливаннями перевищує вказане значення для порошку $\text{Zr}(3\text{Y})$ в інтервалі 850 – 1300 °С. При збільшенні температури термічної обробки порошків ступінь тетрагональності збільшується і набуває максимальних значень після 1300 °С. Виняток – порошок $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$, в якому ступінь кристалічності дещо знижується і після 1300 °С майже дорівнює значенню для порошку $\text{Zr}(12\text{Ce})$. Одержані дані показують, що в порошках утворюється фаза $T\text{-ZrO}_2$, здатність якої до фазового переходу $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ збільшується при сумісній стабілізації ZrO_2 оксидами ітрію та церію.

В процесі термічної обробки морфологія всіх порошків змінюється топологічно безперервно. Агломерати зберігають форму, що утворилась після ГТС, але ущільнюються та зменшуються за розміром.

Розрахунки розмірів первинних частинок порошків за даними питомої поверхні показали відсутність монотонного зростання їх розмірів. На прикладі порошку $Zr(2Y_8Ce)$ визначено, що до $850\text{ }^\circ\text{C}$ розмір первинних частинок змінюється від 11 нм до 17 нм, а потім відбувається збільшення у два етапи: у $\sim 3,8$ рази до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (43–66 нм) та у $\sim 7,6$ рази до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (50 нм).

Дослідження нанокристалічного порошку $Zr(2Y_8Ce)$ за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (рис. 3.23 с.118) показало, що в процесі гідротермального синтезу та після $400\text{ }^\circ\text{C}$ утворились первинні частинки округлої форми розміром 5–10 нм. Чітка границя між окремими частинками не виявляється. Фазове перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ супроводжується утворенням в частинках кінцевої фази з доменною субструктурою. Видно, що утворились поодинокі частинки, які містять двійники. Форма такої частинки наближається до дитетрагональної – однієї з простих форм тетрагональної сингонії. За результатами дослідження, виконаного методом петрографії, визначено, що фазовий перехід $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ в порошку $Zr(2Y_8Ce)$ починається раніше, ніж зафіксовано за даними РФА. Після $550\text{ }^\circ\text{C}$ нанокристалічний порошок $Zr(2Y_8Ce)$ складається з частинок як округлої, так і дитетрагональної форми розміром до 10 нм (рис. 3.23, в, с.118), чітка границя між частинками проявляється лише в окремих групах. Фазове перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ триває. Після $700\text{ }^\circ\text{C}$ в порошку з'являються сліди $T-ZrO_2$ та збільшується кількість первинних частинок, що містять двійники (рис. 3.23 г, с.118), розмір частинок незначно перевищує 10 нм. Завершення фазового перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ після $850\text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується формуванням частинок $T-ZrO_2$ дитетрагональної форми, які містять двійники. Розмір частинок збільшується до ~ 20 нм (рис. 3.23, д, с.118). Початкова стадія спікання порошку $Zr(2Y_8Ce)$ визначається процесами, що проходять в агрегатах та агломератах, при цьому розмір первинних частинок до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ майже не змінюється. Підвищення температури призводить до утворення монокристалічних частинок, розмір яких значно перевищує розмір первинних частинок одержаного порошку $Zr(2Y_8Ce)$.

У **четвертому** розділі досліджено стабільність фазового складу матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ методом прискореного старіння у гідротермальних умовах. Обробка матеріалів у автоклаві при $137\text{ }^\circ\text{C}$, 7 год і тиску до 250 кПа еквівалентна 20 рокам служби імплантатів у організмі людини. Визначення ступеня перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до старіння.

Після другої обробки зразків в гідротермальних умовах майже нівелюється вплив температури термічної обробки вихідних порошків на кількість фази $M-ZrO_2$, що утворюється в зразках $Zr(3Y)$ та $Zr(2,5Y5Ce)$. В зразку $Zr(3Y)$ кількість $M-ZrO_2$ несуттєво збільшується після повторної обробки. В зразках $Zr(3Y2Ce)$ спостерігаються незначні перевищення кількості однієї фази над іншою. Після обробки вихідного порошку при $700\text{ }^\circ\text{C}$ переважає $M-ZrO_2$, а після $850\text{ }^\circ\text{C}$ – $T-ZrO_2$. В зразках $Zr(2Y8Ce)$ 8% фази $M-ZrO_2$ з'являється після термічної обробки порошку при $700\text{ }^\circ\text{C}$ та 1% – після $850\text{ }^\circ\text{C}$, але ця кількість не перевищує допустимого значення. Зразки $Zr(12Ce)$ показують високу фазову стабільність, оскільки в їх складі фази $M-ZrO_2$ не виявлено.

Після другої обробки в гідротермальних умовах зовнішній вигляд зразків всіх складів зазнав незначних змін. В матеріалах складу $Zr(3Y)$ та $Zr(3Y2Ce)$ утворились невеликі тріщини та виїмки, за розмірами зразки всіх складів майже не змінилися. Фрактограми зразків $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$ зазнали суттєвих змін (рис.4.6, с. 133). Гомогенний характер зламів порушився, утворились пори та розгалужені

З метою максимального збереження активності вихідних порошків, для дослідження обрано порошки, які були термічно оброблені при 700 та 850 оС. Вказані температури відповідають температурному інтервалу завершення фазового перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ у всіх порошках, крім $Zr(12Ce)$. Тобто, спікання композитів з порошків, оброблених при $700\text{ }^\circ\text{C}$, буде супроводжуватись фазовим перетворенням $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$, а після $850\text{ }^\circ\text{C}$ це перетворення буде відсутнє у порошках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$. Спікання композитів з порошку $Zr(12Ce)$ буде супроводжуватись фазовим перетворенням $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ в обох випадках. Для проведення експериментів по визначенню стабільності фазового складу композитів з синтезованих нанокристалічних порошків $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$, $Zr(12Ce)$ методом холодного одновісного пресування сформовано зразки діаметром 20 та висотою $4,5\text{--}5$ мм. Зразки спечено у повітрі при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельній печі. Витримка при температурі спікання становила $1,5$ год.. Після спікання зразки складались виключно з $T-ZrO_2$.

Фрактограми зразків після спікання температура термічної обробки вихідних порошків. В зразках з порошків, оброблених при $700\text{ }^\circ\text{C}$, утворюється більше $M-ZrO_2$. Зі збільшенням вмісту CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 кількість фази $M-ZrO_2$ при обох температурах обробки вихідних порошків зменшується. Найбільшою фазовою стабільністю характеризуються зразки $Zr(2Y8Ce)$ та $Zr(12Ce)$.

У п'ятому розділі наведено результати створення матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, що мають підвищену фазову стабільність до процесу «старіння» у вологих середовищах для розробки двокомпонентної головки тотального ендопротезу тазостегнового суглобу нового покоління.

Показано, що для створення покриттів на металевих імплантатах методом електронно-променевого осадження з парової фази (ЕВ-PVD) перспективно застосовувати досліджені нанокристалічні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Вакуумні методи осадження покриттів, що засновані на фізико-хімічних процесах випаровування–конденсації, відрізняються від інших методів прецизійністю, практично необмеженими можливостями керувати структурою та властивостями покриттів. Парова фаза не має обмежень по взаємній розчинності компонентів.

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 металевого цирконію/керамічний шар. Для нанесення керамічного шару використано мішені з порошків складу $Zr(3Y_2Ce)$ та $Zr(2Y_8Ce)$. Після нанесення покриття деталі піддавали дифузійному випалюванню у вакуумній печі при $900^\circ C$ протягом 1 год та при $500^\circ C$ протягом 1 год у повітрі. Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчастоподібна мікроструктура (Рис. 10). Щільність покриття “металевий Zr/Zr(2Y8Ce)” вища, ніж покриття “металевий Zr/Zr(3Y2Ce)”. Проведені дослідження показали ефективність використання методу ЕВ-PVD для створення керамічного шару головки.

Зауваження до роботи.

Оцінюючи позитивно дисертаційну роботу, необхідно відзначити, що її зміст свідчить про наукову зрілість і високу кваліфікацію дисертанта, здатного розв'язувати науково-практичні завдання щодо створення нових матеріалів і технологій. Разом з цим до дисертаційної роботи є такі зауваження.

1. Відомо, що при хімічних методах одержання порошків діоксиду цирконію (низькотемпературні) метастабільні тетрагональна та кубічна структури оксиду цирконію виникають за рахунок стабілізації їх аніонними залишками вихідних реагентів, та за рахунок більшої термодинамічної стійкості наночасток (менше 20 нм) T-ZrO₂ ніж діоксиду цирконію моноклінної структури

Яким чином автор враховував цей факт в своїх дослідженнях ?

2. Чому автор вибрав лужне середовище при гідротермальній обробці осадів ?
3. Не зовсім зрозуміло, що автор розуміє під терміном спрямоване керування мартенситним перетворення. Бажано пояснити його фізико-хімічну сутність.
4. Мартенситні перетворення, щодо оксиду цирконію по сучасним поглядам, стосуються його чистих, не легованих, структур. Щодо твердих розчинів, ця теорія не працює.
5. Не зовсім зрозуміло, чому здатність до фазового переходу T-ZrO₂-M- ZrO₂ збільшується при збільшенні вмісту церію CeO₂ у складі твердого розчину.
6. Положення щодо наукової новизни занадто узагальнені. Недостатньо конкретизовані чисельні показники фізико-хімічних властивостей одержаних нанокристалічних порошків діоксиду цирконію.
7. Не зовсім зрозуміло за яких аргументів вибрані склади твердих розчинів сумішей наведені в таблиці 3.3 (с.88)
8. Наведена кількість домішок у зразках знаходиться в межах 1%. Як це впливає на чистоту експерименту? Адже навіть мікродомішки елементів можуть впливати на стабілізацію T, та K структур діоксиду цирконію.
9. Кристалізація аморфних фаз цирконію, як правило спостерігається при 400-420 °С. Чому Ваші зразки кристалізуються при температурах на сто градусів нижче. Чи підтверджено це рентгенівськими дослідженнями?
10. Відомо що старіння дестабілізація (розкладання) твердих розчинів залежить від хімічного складу, хімічного складу середовища, температури, та тиску. А в яких умов авториня проводила свої дослідження?
11. Висновки занадто узагальнені. Недостатньо конкретизовані чисельні показники фізико-хімічних властивостей одержаних нанокристалічних порошків діоксиду цирконію.

Загальна оцінка дисертації

Зазначені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи і не впливають на суть наукових положень та висновків дисертаційної роботи **Марек Ірини Олегівни «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂**, яка за актуальністю, ступенем новизни, обсягом виконаних досліджень і рівнем їх аналізу, практичним значенням, повнотою їх викладення в опублікованих наукових працях, а також за оформленням повністю відповідає вимогам п. 9,11,12 які встановлені у

постанові Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 “Про затвердження порядку присудження наукових ступенів”, із змінами, затвердженими постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., її автор – **Марек** Ірини Олегівни заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – “фізична хімія”.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технології
неорганічних речовин та екології
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»

 В.Г. Верещак

Підпис Верещака Віктора Григоровича підтверджую
Вчений секретар



 