

В І Д З И В

офіційного опонента на дисертацію

Смирнової-Замкової Марії Юріївни

**“ВПЛИВ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ У СИСТЕМІ Al_2O_3 -
 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. Оксиди є найбільш розповсюдженими мінералами земної кори. Багато оксидних виробів широко застосовуються в народному господарстві, промисловості, медицині, тощо. Оксидних компоненти використовуються в виробничих процесах (наприклад, для отримання металів та їх сплавів, зварюванні та інших процесах. На сьогодні відомі декілька базових подвійних і потрійних оксидних систем, які є базовими для формування оксидних функціональних матеріалів. Так подвійна система Al_2O_3 - ZrO_2 є основою цілої родини багатокомпонентних функціональних матеріалів, які використовуються для виготовлення: інструментів, конструкційних матеріалів, медичного обладнання, тощо. Такі матеріали характеризуються високою міцністю, термостійкістю, зносостійкістю, стійкістю до окиснення, низькою теплопровідністю, сталими коефіцієнтами термічного розширення, співставними з металами.

В ZrO_2 існує три поліморфні модифікації – моноклінна (М), тетрагональна (Т) та кубічна (С). Фазові перетворення, об'ємні розширення та деформації зсуву призводить до руйнування матеріалів з нестабізованого ZrO_2 . Для стабілізації цих явищ розробляються трансформаційно-зміцнені матеріали з використанням як нестабізованого ZrO_2 , так і тетрагональних твердих розчинів на основі ZrO_2 (Т- ZrO_2).

Кераміка з Al_2O_3 , зміцненого ZrO_2 (ZTA-кераміка), належить до дисперсно-зміцнених матеріалів, у яких матриця на основі α - Al_2O_3 зміцнена частинками чистого ZrO_2 , або твердих розчинів на основі ZrO_2 . Властивості ZTA-кераміки визначаються механізмами трансформаційного зміцнення та механізмами утворення мікротріщин, дія яких залежить від здатності контролювати фазові перетворення зміцнюючої фази. Цілеспрямовані зміни хімічного і фазового складу матриці, концентрації і морфології дисперсних фаз, варіації методів синтезу та попередньої обробки вихідних нанокристалічних порошків – термодинамічно нерівноважних систем з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею розділу між фазами, які мають надлишок вільної енергії, підвищену хімічну активність і адсорбційну здатність – є необхідними умовами створення функціональних оксидних матеріалів.

На даний час значну увагу приділяють матеріалам, в яких матриця α - Al_2O_3 зміцнена частинками тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 . На думку спеціалістів CeO_2 також покращує його механічні властивості та стабільність. Дослідження систем такого типу в літературі майже відсутні. Взагалі процес створення трансформаційно-зміцнених матеріалів пов'язаний з використанням термодинамічно нерівноважного стану,

обумовленого значною кількістю фазових перетворень як Al_2O_3 , так і ZrO_2 . Таким чином, система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ представляє як науковий, так фундаментальний і практичний інтерес.

Детальне вивчення багатокомпонентних систем такого типу дозволить також удосконалити розуміння механізму трансформаційного зміцнення.

Встановлено, що при створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на базі системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ існує безпосередній зв'язок між процесами одержання вихідних порошків і властивостями матеріалів. Існує декілька хімічних методів, що поєднують переваги золь-гель технології, сумісного осадження та гідротермальної обробки, які сприяють керуванню морфологією дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу.

Для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків необхідно застосовувати комплексні методи їх одержання, один з яких – гідротермальний синтез у лужному середовищі в поєднанні з механічним змішуванням. Застосування активації вихідних порошків методом механічного впливу, починаючи з найперших стадій зародження дисперсної системи, є однією з умов управління структурою і властивостями створюваного матеріалу.

Обґрунтований вибір складу компонентів системи, знання основних закономірностей фазових перетворень складових наночасток в залежності від температури, вибір оптимальної послідовності їх обробки є актуальними для цілеспрямованого здійснення мікроструктурного дизайну матеріалів з необхідним рівнем властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням відомчої тематики 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 рр); 0115U002111 “Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-NiO}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення” (2015–2017 рр); 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 рр); 0118U001054 “Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln}=\text{Nd,Er,Yb}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CoO}$ та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків” (2018–2020 рр); 0221U102477 “Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al_2O_3 , TiO_2 , Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La,Er,Dy,Yb}$); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів на основі системи $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та стекел і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів” (2021–2023 рр).

Таким чином, зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами не викликає сумніву.

Не викликає сумніву і поставлена «Мета і завдання дослідження».

Мета – встановити вплив методів одержання на фізико-хімічні властивості нанокристалічних та ультрадисперсних порошків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ з вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 від 10 до 41,5 мас.% в процесі одержання та термічної обробки. Склад твердого розчину на основі ZrO_2 (ZrO_2 ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$)) постійний (мол.%): $90 \text{ZrO}_2 + 2 \text{Y}_2\text{O}_3 + 8 \text{CeO}_2$.

Завдання дослідження:

1. Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ при різному вмісті твердого розчину на основі ZrO_2 .
2. Одержати комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування ультрадисперсні порошки системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ при різному вмісті твердого розчину на основі ZrO_2 .
3. Встановити вплив температури термічної обробки (в інтервалі 400–1450 °C) на фізико-хімічні властивості одержаних порошків (фазовий склад, морфологія структурних складових, питома поверхня та ін.).

Об'єкт і предмет дослідження досить послідовно викладено в слідуючих двох абзацах

Об'єкт дослідження – фазові перетворення, морфологія структурних складових, розмір частинок, питома поверхня одержаних нанокристалічних та ультрадисперсних порошків.

Предмет дослідження – нанокристалічні та ультрадисперсні порошки на основі Al_2O_3 системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Застосовані в роботі **МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ** можуть вважатися сучасними для нашої країни : рентгенофазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), хімічний аналіз, електронна мікроскопія. Питома поверхню порошків визначено за методом теплової адсорбції-десорбції азоту (БЕТ). Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шерера. Для обробки результатів дослідження морфології порошків використано програму АМІС ("Автоматичний Аналізатор Мікроструктури"). Термічну обробку порошків проведено у лабораторній електропечі SNOL 7.2/1100, муфельній печі та лабораторній електропечі Nabertherm LTH08/17.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію. Визначено, що в порошках утворюється F- ZrO_2 – метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 – та б'оміт.
2. Комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування одержано ультрадисперсні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію. Визначено, що в процесі механічного змішування з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ проходить повністю.

3. Досліджено фізико-хімічні властивості одержаних порошків після синтезу та термічної обробки в інтервалі 400–1450 °С. Показано, що вони визначаються метастабільними фазовими перетвореннями отриманих фаз на основі ZrO_2 та Al_2O_3 і режимами термообробки.
4. Встановлено, що фактор форми агломератів частинок в порошках, одержаних обома методами, в процесі термічної обробки змінюється подібно до фактору форми вихідних сумішей. Виявлена зміна розподілу агломератів по фактору форми залежить від фізико-хімічних процесів, які проходять в порошках, і являє собою прояв ефекту «топохімічної пам'яті».

Практичне значення одержаних результатів. Результати дослідження є науковою основою для створення дрібнозернистих композитів на основі Al_2O_3 системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, що характеризуються підвищеними характеристиками міцності. Визначені закономірності фізико-хімічних властивостей одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400-1450 °С дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень та утворення мікроструктури композитів. На основі проведених досліджень одержано наповнювачі керамічної броні та випарники на основі Al_2O_3 для електронно-променевого випаровування оксиду заліза з метою створення спрямованих носіїв ліків у живому організмі.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником д.х.н. Дуднік О. В. Дисертантом самостійно проведено пошук літератури та аналіз одержаної інформації, виконано обробку первинних даних та сукупності одержаних результатів. Здобувач брала безпосередню участь в одержанні всіх представлених у дисертації результатів. Аналіз діаграм стану систем, обмежуючих систему $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, проведено разом з д.х.н. Лакизою С.М., мол.н.співр. Макудерою А. О. (ІІМ НАН України); синтез нанокристалічних та ультрадисперсних порошків гідротермальним та комбінованим методами проведено разом з н.с. Рубаном О. К. (ІІМ НАН України); ДТА проведено разом з к.х.н. Павліковим В. М. (ІІМ НАН України); РФА – з к.х.н. Редьком В. П. (ІІМ НАН України) та к.т.н. Биковим О. І. (ІІМ НАН України); визначення питомої поверхні – разом з інж. Білаш Л. Д. (ІІМ НАН України); електронну мікроскопію проведено разом з к.т.н. Головчуком М. Я. (Фіз.-мех. інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України); характеристики міцності композитів визначено з н.с. Мосіною Т. В. (ІІМ НАН України); обробку результатів морфології виконано разом з к.т.н. Хоменко О. І. (ІІМ НАН України). Одержані результати обговорено з науковим керівником д.х.н. Дуднік О. В.

Публікації та апробація роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 25 друкованих праць, з них 8 статей (з них 1 стаття у періодичному науковому виданні Польщі. 4 статті опубліковані у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України). Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 17 міжнародних наукових конференціях.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 178

найменувань, 1 додатку. Роботу викладено на 187 сторінках, вона включає 61 рисунок, 12 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено її мету та основні завдання, наукову новизну, практичне значення, особистий внесок здобувана та ін.

- У першому розділі здійснено аналіз сучасного стану досліджень в області фазових перетворень в четверній системі $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Розроблені деякі принципи створення матеріалів на базі цієї системи, розглядаються властивості зміцнення Al_2O_3 оксидами цирконію. Обговорені особливості фазоутворення в подвійних і потрійних супутніх системах, механічні та хімічні методики синтезу вихідних порошків та комбіновані методи синтезу. В висновках до розділу обґрунтована постановка завдань дослідження.

Другий розділ повністю присвячено експериментальній частині. Тут обґрунтовано вибір складів порошків, обрані методи їх одержання. Описаний гідротермальний синтез та синтез ультрадисперсних порошків. Описані особливості електронної мікроскопії, диференційно-термічний аналіз, особливості методу рентгено-фазового аналізу, метод теплової адсорбції – десорбції азоту (БЕТ). Присвячено значну увагу обробці результатів дослідження морфології порошків.

Третій розділ присвячено закономірностям зміни властивостей нанокристалічних порошків одержаних гідротермальним синтезом у лужному середовищі. Тут розглянуті фізико-хімічні властивості вихідних сумішей для синтезу нанокристалічних порошків. Надається увага особливостям термічних перетворень у гідротермальних вихідних сумішах. За результатами РФА визначено фазові перетворення порошків в процесі термічної обробки. Знайдена залежність розміру первинних частинок та питомої поверхні гідротермальних порошків від температури термічної обробки. Розглянуті морфологічні особливості гідротермальних порошків.

Четвертий розділ присвячено закономірності зміни властивостей ультрадисперсних порошків одержаних комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі/ механічному змішуванні. Тут авторка приділяє увагу фізико-хімічним властивостям вихідних компонентів для синтезу ультрадисперсних порошків. Розглядає особливості термічних перетворень у вихідних сумішах та залежність питомої поверхні ультрадисперсних порошків від температури первинної обробки. Розглянуті морфологічні особливості порошків, одержаних комбінованим методом.

У п'ятому розділі розглянуто напрямки використання результатів досліджень при створенні перспективних керамічних матеріалів на базі розглянутої системи. Тут є підрозділ присвячений наповнювачам для керамічної броні, тощо.

У висновках автор досить повно узагальнив отримані результати і підвів підсумок виконаній роботі.

На сьогодні досить гостро постає питання підвищення споживчої якості відомих матеріалів, при одночасному їх здешевленні. Таке практично неможливе без застосування наукових розробок та наукоємних технологій. Нажаль

зараз науковці нашої країни практично не впливають на наукоємні виробництва. Причина банальна – в країні не вистачає грошей. Таким чином, з кожним роком відставання від високорозвинених держав весь час збільшується. Через декілька років (якщо не буде позитивних змін) ми вже не зможемо виготовляти конкурентну наукоємну продукцію. Взагалі зв'язок нашої науки з виробництвом досяг практично мінімуму. Наука сама по собі виробництво само по собі. Вважаю, що відсутність наукоємної продукції ш призводить до значного відставання України від провідних держав світу. В зв'язку з цим таку роботу треба підтримати і дати можливість не тільки продовжити дослідження, ще й довести роботу до завершальної стадії – впровадити в виробництво. У авторки майже готові вироби, які можливо (при незначних трудових затратах) довести до реальних комерційних виробів.

До дисертаційної роботи М. Ю. Смирнової-Замкової є такі зауваження:

1. Треба зазначити, що робота досить важка для сприяння, оскільки авторка застосовує велику кількість умовних позначень (дві сторінки) та розташовані вони не в алфавітному порядку. При читанні роботи багато часу йде на розбірку з умовними позначеннями.
2. Робота написана гарною мовою, яка добре сприймається при читанні, але в тексті зустрічаються деякі помилки, описки тощо.
3. Повністю не згоден з авторкою, коли в тексті роботи отримані матеріали зуться композитами. Не думаю, що існування в зразку декількох фаз, та супутні фазові переходи з температурою є підставою називати такі речовини композитами.
4. На стор. 51 зазначено «Використання розчинів у якості прекурсорів забезпечує не лише рівномірне змішування на молекулярному рівні, але і кристалізацію дрібних частинок», а на стор. 59 « Специфічним підходом для одержання мікро- і наноккомпозитів є покриття зерен оксиду алюмінію прекурсорами діоксиду цирконію.» Не зрозуміло, які «прекурсори» має на увазі авторка.
5. Авторка пише (стор. 69) «на підставі аналізу даних літератури було побудовано розгортку четверної системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ при $1500^\circ C$. Абсолютно не зрозуміло, як це зроблено (побудовано). Чи ця розгортка діаграми (рис.2.1) взята з літератури і тільки вирізана її нижня частина.
6. В тексті зустрічається вислів «агломерати досить пухкі». Я не зрозумів про що йдеться.
7. Багато рисунків мають недоліки. Деся відсутні підписи до шкал, деся не вказані одиниці. Авторка при використанні своїх рисунків не згладжує експериментальні точки або не описує сплайнами, а просто з'єднує їх прямими. На мій погляд це не є правильним. Деякі рисунки які порівнюються з двома мікрофотографіями (наприклад рис.5.1 стор. 149) мають малий розмір (що погано для порівняння) а масштаб кожного з цих малюнків відрізняється майже на порядок. Такі малюнки порівнювати не можливо. Ускладняється порівняння, коли рисунки з великою кількістю мікрофотографій розташовані не на одній вертикальній лінії.

8. В тексті зустрічаються використання одиниць різних систем. Наприклад $^{\circ}\text{C}$ $1/\text{T}$ $1/\text{K}$, застосовуються г, тощо. Краще було б використовувати одиниці тільки однієї системи СІ. Не зрозуміло, яка розмірність «фактору форми»?
9. На стор. 132 зазначено «Таким чином, за результатами РФА одержано досить суперечливий результат – при вмісті $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)$ 10 мас. % та 20, мас. % механічне змішування супроводжується не лише фазовим перетворенням $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$, а й частковим фазовим перетворенням $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$. При збільшенні кількості $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)$ до 30 мас. % 10 та 41,5 мас. % фазове перетворення $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ відсутнє. Фаза М – ZrO_2 з'являється в порошку 58,5AZK лише після термічної обробки при 1000°C ». Не зрозуміло, у даному випадку використовується не тільки механічне змішування а й відпал ?
10. На стор. 148 написано «Відносна щільність зразків становила 0,95 - 0,97. Після спікання при 1500°C у зразку 58,5 AZG крім фаз T-ZrO_2 та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ідентифіковано сліди M-ZrO_2 , тоді як фазовий склад зразку 58,5AZK не змінився – T-ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Необхідно було б пояснити термін «відносна щільність» та визначити який вміст відповідаю визначенню «сліди» ?

Вказані зауваження не впливають на основні досягнення дисертації та її високу якість. Робота Смирної-Замкової М.Ю. характеризується високим науковим рівнем. Її можна вважати закінченою в рамках поставлених задач. Отримані результати вносять суттєвий вклад у розвиток фізико-хімічних основ матеріалознавства і відкривають нові можливості для подальшої розробки і вдосконалення нових оксидних конструкційних матеріалів.

Робота написана досить професійною мовою, відредагована та досконало оформлена. Автореферат та публікації, за темою представленої роботи, повною мірою розкривають зміст дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота Смирної-Замкової Марії Юріївни «**ВПЛИВ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ У СИСТЕМІ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$** », за обсягом, експериментальних даних, новизною, оригінальністю, теоретичною і практичною значимістю отриманих результатів та зроблених висновків, а також за змістом і оформленням повністю відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року (із змінами) № 567 щодо кандидатських дисертацій.

Вважаю, що ця робота повністю відповідає всім вимогам до кандидатських дисертацій, а її авторка, **СМИРНОВА-ЗАМКОВА МАРІЯ ЮРІЇВНА**, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 -фізична хімія.

Офіційний опонент,

доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка



В. Е. Сокольський

16.04.2021