

## Відгук

офіційного опонента на дисертацію **Смирнової-Замкової Марії Юрївни** «Вплив методів одержання на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ », що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг роботи складає 187 сторінок машинописного тексту. Робота містить 61 рисунок і 8 таблиць та 178 бібліографічних найменувань. Автореферат містить 28 сторінок тексту, у тому числі список із 25 робіт, опублікованих за темою дисертації.

### **1. Актуальність теми та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Основою створення інструментальних, конструкційних, у тому числі медичного призначення, функціональних матеріалів є система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Властивості ZTA–кераміки, у якої матриця  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зміцнена частинками  $\text{ZrO}_2$ , визначаються механізмами трансформаційного зміцнення та мікротріщинуватості, дія яких залежить від здатності контролювати фазові перетворення мартенситного типу зміцнюючої фази. ZTA–матеріали характеризуються високою міцністю, термостійкістю, зносостійкістю, стійкістю до окиснення, низькою теплопровідністю, коефіцієнтами термічного розширення, які є співставні з металами. Новітні напрямки в дослідженнях цих матеріалів – легування ZTA–композитів, в яких матриця  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зміцнена частинками  $\text{T-ZrO}_2$ , стабілізованого  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , оксидом церію та вивчення ZTA–композитів, що мають значну об'ємну частку  $\text{ZrO}_2$  ( $> 30$  об.%), або навіть рівні об'ємні частки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZrO}_2$ . Процес створення трансформаційно-зміцнених ZTA–матеріалів системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  пов'язаний з використанням термодинамічно нерівноважного стану, обумовленого значною кількістю фазових перетворень як  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і  $\text{ZrO}_2$ , що представляє фундаментальний і практичний інтерес.

Мікроструктури ZTA-композитів формуються шляхом цілеспрямованої зміни хімічного і фазового складу матриці, концентрації і морфології дисперсних фаз, варіацією хімічного синтезу вихідних порошків, методів їх попередньої обробки, зміни умов випалу матеріалу. При створенні трансформаційно-зміцнених ZTA-матеріалів існує безпосередній зв'язок між процесами одержання вихідних порошків і властивостями матеріалів. При постійному хімічному складі системи варіювання умов обробки вихідних порошків призводить до отримання композитів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями. На сьогоднішній день вихідні нанокристалічні та ультрадисперсні порошки мають суттєві переваги при отриманні ZTA-кераміки, тому що характеризуються підвищеною активністю до спікання. Вивчення фізико-хімічних властивостей нанокристалічних та ультрадисперсних порошків різного обґрунтованого складу в залежності від методу їх одержання та температури термічної обробки актуально для створення ZTA-матеріалів з необхідним рівнем властивостей.

Робота виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України : 0112U002087 “Дослідження фазових рівноваг в багатокomпонентних 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 багатокomпонентних 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); 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 багатокomпонентних тугоплавких оксидних системах  $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ , 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);

0221U102477 “Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ); 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 стекол і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів” (2021–2023 рр), в яких дисертант була виконавцем.

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації, достовірність отриманих результатів**

Наукові положення і висновки сформульовані в дисертаційній роботі відзначаються достатньою новизною і обґрунтованістю. Достовірність основних положень і висновків не викликає сумнівів і підтверджується застосуванням сучасних методів дослідження фізико-хімічних властивостей ZTA-порошків після одержання методами гідротермального синтезу у лужному середовищі та комбінованого методу гідротермального синтезу/механічного змішування та в процесі термічної обробки при температурах 400–1450 °С : рентгенофазового і диференційно-термічний аналізів, електронної мікроскопії, методу БЕТ. Для обробки результатів дослідження морфології порошків використано програму АМІС ("Автоматичний Аналізатор Мікроструктури").

## **3. Наукова новизна отриманих результатів**

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

- Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з високим вмістом твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію. Визначено, що в порошках утворюється  $\text{F--ZrO}_2$  – метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  – та бьоміт.

- Комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування одержано ультрадисперсні порошки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з високим вмістом твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ , 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.

- 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.

- 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».

#### **4. Практичне значення отриманих результатів**

Результати дослідження є науковою основою створення дрібнозернистих композитів на основі  $Al_2O_3$  системи  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , що характеризуються підвищеними характеристиками міцності. Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що 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.

#### **5. Повнота викладу основних результатів дисертації у фахових виданнях**

За матеріалами дисертації опубліковано 25 друкованих праць, з них 8 статей (з них 1 стаття у періодичному науковому виданні Польщі, країни, що входить до Організації економічного співробітництва та розвитку Європейського Союзу, 4 статті у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України) і 17 тез доповідей на наукових конференціях. Можна вважати, що вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації Смирнової-Замкової М.Ю. виконані в повному обсязі.

## **6. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому**

У вступі обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність. Наведено дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, описано структуру та обсяг дисертації з зазначенням особистого внеску здобувача.

У першому розділі проаналізовано дані літератури за темою дисертаційної роботи. Розглянуто сучасні напрямки розвитку ZTA-матеріалів, проаналізовано механізми зміцнення таких матеріалів і показано, що їх характеристики залежать від здатності контролювати процес мартенситного фазового переходу  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  шляхом регулювання складу і умов створення матеріалу. Проведено аналіз діаграм стану подвійних та потрійних систем, що обмежують систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . Встановлено, що розчинність оксиду алюмінію в  $\text{ZrO}_2$  практично відсутня. На підставі цього зроблено висновок, що вказану четверну систему можна розглядати як подвійну  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$ . Проаналізовано методи одержання вихідних порошків для створення ZTA-матеріалів. Показано, що при постійному хімічному складі зразків варіювання умов обробки нанокристалічних порошків призводить до отримання матеріалів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями, а для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків ефективно застосовувати комплексні методи їх одержання. Проаналізовано особливості фазових перетворень оксиду алюмінію. Розділ закінчується формулюванням мети та постановкою завдань досліджень.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, представлено методи синтезу вихідних порошків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей. На підставі аналізу даних літератури побудовано розгортку діаграми стану четверної системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  і показано, що при вмісті  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$  до 3 мол.% алюмо-ітрієвий гранат у матеріалах системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  не утворюється. Таким чином, обґрунтовано, що основний вплив на властивості

матеріалів вказаної системи мають фазові перетворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  та обрано склади порошків для дослідження.

**У третьому розділі представлено** результати дослідження властивостей нанокристалічних порошків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , одержаних методом гідротермального синтезу у лужному середовищі. Встановлено, що на фізико – хімічні властивості порошків в процесі термічної обробки впливають фазові перетворення  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і висока активність нанокристалічних порошків до спікання. Визначено, що після гідротермального синтезу в порошках утворюється  $\text{F-ZrO}_2$  – метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ . При збільшенні вмісту  $\text{ZrO}_2$  температура фазового перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$  знижується на  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , підвищується вірогідність утворення  $\text{M-ZrO}_2$  та змінюється послідовність фазових перетворень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  внаслідок розкладання бьоміту з  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що фактор форми в процесі термічної обробки наокристалічних порошків змінюється подібно до фактору форми вихідних сумішей і в процесі термічної обробки проявляється ефект топохімічної пам'яті кераміки.

**У четвертому розділі** представлено результати дослідження властивостей ультрадисперсних порошків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , одержаних комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі / механічного змішування. Встановлено, що на фізико-хімічні властивості порошків в процесі термічної обробки впливають фазові перетворення  $\text{ZrO}_2$  та висока активність ультрадисперсних порошків до спікання. Визначено, що в процесі механічного змішування фазове перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$  проходить повністю, а при низькому вмісті  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  з'являються сліди  $\text{M-ZrO}_2$ . Показано, що в процесі термічної обробки проявляється ефект топохімічної пам'яті кераміки: морфологія та фактор форми отриманих ультрадисперсних порошків після термічної обробки при  $400\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$  змінюється топологічно безперервно. Різке зниження значень питомої поверхні при термічній обробці свідчить про високу активність отриманих порошків до спікання.

**В п'ятому розділі** розглянуто напрямки використання результатів проведених досліджень при створенні перспективних керамічних матеріалів

системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . Порошок складу (мас.%)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) використано при створенні наповнювачів керамічної броні та випарників електронно-променевого осадження з парової фази (ЕВ-РВД). Одержані випарники використано в експериментах по електронно-променевому випаровуванню оксиду феруму.

## 7. Зауваження по дисертаційній роботі

1. Не зовсім зрозуміло, що мається на увазі у назві гідротермального синтезу «... у лужному середовищі ...» (рис. 2.2, с. 73). Згідно представленої схеми під час гідротермального синтезу луг не додається, про яке лужне середовище йдеться мова? Також, в тексті вказано, що при сумісному осадженні суміш реагентів додається до розчину аміаку, але на схемі зображено навпаки. Що є правильним?
2. Чим саме можна пояснити спочатку утворення кубічної модифікації  $\text{ZrO}_2$  та б'оміту (таб. 3.3, с. 94) з наступними перетвореннями у тетрагональну модифікацію  $\text{ZrO}_2$  та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  за температур до  $1000^\circ\text{C}$ ?
3. Встановлений факт розміру первинних частинок від температури термообробки є досить цікавим. Але чи робили співставлення розміру первинних частинок з питомою площею поверхні цих порошків? Чи встановлено зв'язок між ними?
4. Немає чітких пояснень стосовно залежності питомої площі поверхні від температури: чому спочатку питома площа поверхні збільшується (до  $400^\circ\text{C}$ ), потім зменшується для зразків, що одержано гідротермальним синтезом (рис. 3.18, с. 106)? Чому такої залежності не спостерігається для зразків, що одержані комбінованим методом (рис. 4.20, с. 138) та яка у цьому випадку закономірність?
5. Не зовсім зрозуміло, чим обумовлено така увага до фактору форми частинок?
6. Не обґрунтовано вибір зразків 58,5AZG та 58,5AZK після термальної обробки  $850^\circ\text{C}$  для створення композитів та зразку  $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$ ?

Зроблені зауваження ніяким чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.



## Загальний висновок по роботі

У роботі присутні всі складові частини завершеної дисертації, автореферат та опубліковані здобувачем статті в фахових виданнях відображають основний зміст і результати дисертаційної роботи, апробація роботи на наукових конференціях є достатньою.

Вважаю, що представлена дисертаційна робота повністю відповідає вимогам пп. 9, 11,13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 щодо кандидатських дисертацій із змінами, затвердженими постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та постанови Кабінету Міністрів України № 1220 від 23.09.2019, а її автор, Смирнова-Замкова Марія Юріївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

кандидат хімічних наук, доцент  
доцент кафедри технології неорганічних речовин,  
водоочищення та загальної хімічної технології  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Т.А. Донцова

Підпис Донцової Т.А. засвідчую

*ст. іменитель депозиту*  
*ХТФ* *М. Рудаківська*

