

ВІДГУК

на дисертаційну роботу ДУРОВА Олексія Вікторовича “Змочування та контактна взаємодія в системах, що містять діоксиди елементів IVb групи (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) та металевий розплав”, що подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота ДУРОВА Олексія Вікторовича присвячена встановленню особливостей та закономірностей змочування і контактної взаємодії в системах, що складаються з твердого оксиду *d*-елемента IV групи Періодичної системи і металевого розплаву та використання отриманих результатів для розробки і вдосконалення ефективних методів паяння та металізації матеріалів на основі TiO_2 , ZrO_2 або HfO_2 . Безсумнівним свідченням актуальності тематики дисертаційної роботи є те, що вивчення міжфазної взаємодії в системах TiO_2 (ZrO_2 , HfO_2)–металевий розплав є необхідною умовою для розуміння природи процесів, що протікають на границі розділу, та розробки різних методів з'єднання керамік на основі TiO_2 , ZrO_2 або HfO_2 , а отже має фундаментальний і практичний інтерес для розробки і використання конструкційної та функціональної кераміки різноманітного призначення.

В дисертаційній роботі чітко сформульовано мету і завдання, а також об'єкт і предмет дослідження, виділено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію отриманих результатів. Достовірність результатів роботи забезпечена застосуванням комплексу фізико-хімічних методів, які взаємно доповнюють один одного.

Робота складається із вступу, восьми розділів, висновків та переліку літературних посилань, що містить 553 джерела. Дисертація написана логічно. У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і основні задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну цінність роботи.

В **першому розділі** розглянуто адгезійні явища, в тому числі висвітлено загальні закономірності контакту рідини та твердого тіла, особливості взаємодії твердих оксидів з рідкими металами та методи з'єднання неметалевих матеріалів. Представлено також літературний огляд робіт, в яких розглядалися контактні процеси на межах металів і сплавів з TiO_2 , ZrO_2 або HfO_2 . Проведений аналіз літературних даних дав можливість встановити, що існує необхідність в продовженні дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії металів і сплавів з діоксидами титану, цирконію і гафнію для забезпечення їх надійного з'єднання при виготовленні конструкційної та функціональної кераміки різноманітного призначення.

У другому розділі детально описано методики, що використовувалися при проведенні експериментальних досліджень, досліджувані матеріали та використане обладнання.

Експериментальні результати, отримані при дослідженні взаємодії TiO_2 з металевими розплавами висвітлено в третьому розділі. Детально досліджено змочування TiO_2 розплавами, що містять активні компоненти (Ti, Zr, V або Nb). В результаті проведених експериментів досягнуто задовільне змочування за рахунок міжфазних реакцій з окисненням активного компонента та відновленням TiO_2 , хоча для систем з Ti або Zr взаємодія розплаву з підкладкою є занадто інтенсивною і призводить до формування розвинутих, пухких перехідних шарів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню змочування HfO_2 -кераміки стандартними припоями на основі систем Ag-Cu-Ti та Cu-Sn-Pb-Ti. Показано, що кут змочування знаходиться в межах $\theta \sim 20^\circ$, а мікроструктурні дослідження підтвердили роль адсорбції Ti в забезпеченні адгезії Ag-Cu-Ti до HfO_2 . При взаємодії цієї кераміки з вказаними припоями спостерігається розшарування розплаву, а пухкі перехідні шари не утворюються.

Роль стехіометрії в процесах взаємодії матеріалів на основі HfO_2 та ZrO_2 з металевими розплавами розглянута у п'ятому розділі. Вивчено кінетику розповсюдження зони з дефіцитом кисню в об'ємі кераміки на основі HfO_2 при контакті з активними металевими розплавами та порівняно отримані дані з результатами аналогічних експериментів для ZrO_2 . В цьому ж розділі викладено також результати експериментальних досліджень електрохімічних явищ в системах, що містять метал та ZrO_2 , TiO_2 або HfO_2 . Показано, що пропускання постійного електричного струму крізь міжфазні границі значно впливає на змочування TiO_2 , ZrO_2 і HfO_2 металевими розплавами. На процес впливають також температура, сила струму i , при умові розташування краплі металу між молібденовою і керамічною пластинами, полярність підключення.

Шостий розділ присвячений вивченню взаємодії розплавів системи Ag-Cu-O з TiO_2 , ZrO_2 та HfO_2 на повітрі. Показано, що в цьому випадку суттєву роль відіграє адсорбція CuO на поверхні твердого оксиду. Якщо ж внаслідок взаємодії з підкладкою або електролізу адсорбований шар руйнується, то адгезія знижується.

В сьомому розділі викладено результати дослідження можливості отримання високотемпературних з'єднань кераміки на основі ZrO_2 . Вивчено змочування ZrO_2 сплавами систем Ni-Pd та Ni-Cr з активними добавками Ti, Zr, V та Nb. Випробувано методи введення припою у вигляді суміші порошоків Ni, Cr і TiH, просочуванням розплавом Ni-Cr порошку Ti

на поверхні кераміки чи у паяльному проміжку та розтікання розплаву Ni-Cr по титановій пластині. Розроблено метод металізації ZrO₂-кераміки за допомогою інтерметаліду TiAl₃.

У **восьмому розділі** проаналізовано та обговорено результати проведених експериментальних досліджень.

Одержані в дисертаційній роботі результати мають не лише чисто фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки розроблені методи паяння та металізації матеріалів на основі TiO₂, ZrO₂, HfO₂ можуть бути використані при розробці технологій виготовлення деталей, що містять нероз'ємні з'єднання цих матеріалів, у тому числі високотемпературні, зокрема в конструкціях двигунів, насосів, лезового інструменту, високотемпературних електрохімічних пристроях для забезпечення контакту твердих оксидних електролітів з електродами та для нанесення металевих покриттів. Дані щодо змочування та контактної взаємодії мають цінність, як довідниковий матеріал при дослідженнях процесів у системах, що містять метал та оксид, а також при розробці технологій з'єднання та виборі складу вогнетривів.

Обґрунтованість та достовірність сформульованих наукових положень і рекомендацій полягає в комплексному підході до виконання дисертаційної роботи і є безсумнівною. Проведені фундаментальні дослідження свідчать про те, що робота є завершеним в межах поставленого завдання науковим дослідженням, що ж до висновків, то вони безпосередньо впливають з викладених в роботі результатів. Узагальнюючи, можна сказати, що **Дуровим О.В.** виконано велике і серйозне наукове дослідження, яке не містить суттєвих недоліків. Що ж стосується зауважень, то хотілося б відмітити найбільш суттєві.

1. Дисертаційна робота безперечно виграла б, якщо б автор використав термодинамічне моделювання характеру взаємодії на границі розділу кераміка–метал, але це більше побажання на майбутнє.

2. Якщо розглянути реакції 5.10 та 5.11 $[ZrO_{2-x} = (1-0,5x)ZrO_2 + xZr_{(Cu)}]$ та $ZrO_2 + xTi = (1-0,5x)ZrO_2 + xZr_{(Cu)} + TiO_x$, то вони неправильно урівняні: перша реакція по цирконію, а друга – і по цирконію, і по титану. Це стосується і реакції в авторефераті: $HfO_{2-x} = HfO_2 + 0,5xHf$; якщо ж це схема, то потрібно було поставити стрілку замість знаку дорівнює.

3. Оскільки згідно нормативних документів *“об'єкт дослідження – це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію і обране для вивчення”*, то крайові кути змочування твердих TiO₂, ZrO₂ і HfO₂ металевими розплавами ніяк не можуть бути об'єктом дослідження.

4. Не уніфіковано одиниці вимірювання: час вказано то в секундах, то в кілосекундах, то в хвилинах, то в годинах, а тиск в атмосферах, хоча необхідно використовувати паскалі. Разом з терміном “*маса*” використовується застарілий термін “*вага*”.

5. Необхідно було більш старанно відредагувати і вчитати дисертаційну роботу, оскільки в ній є граматичні і синтаксичні помилки, а також багато русизмів і невдалих виразів. Наприклад, “*рівні* хімічні потенціали” (правильно “*однакові*”), “*необоротні* процеси” (правильно “*незворотні*”), “сил кулонівського *притягнення*” (правильно “*притягання*”), “*титаномістких*” (правильно “*титановмістних*”), “*товщого* покриття” (правильно “*товстішого* покриття”), “в *струмі* аргону” (правильно “в *потоці* аргону”) та деякі інші, а русизм “в якості” використано 64 рази,

Однак вказані зауваження не зачіпають основних положень та висновків і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **Дурова О.В.** В цілому аналіз змісту дисертаційної роботи, її автореферату та друківаних робіт автора за темою дисертації показав високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну їх теоретичного обґрунтування. Отримані при виконанні дисертаційної роботи наукові результати мають безсумнівне фундаментальне значення для фізичної хімії.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Змочування та контактна взаємодія в системах, що містять діоксиди елементів IVb групи (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) та металевий розплав” повністю відповідає всім вимогам, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор – **ДУРОВ** Олексій Вікторович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

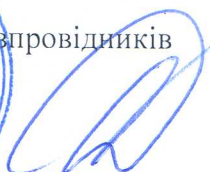
Зміст автореферату ідентичний основним розділам дисертації, а друківані роботи автора за темою дисертації повністю відображають її основний зміст.

Офіційний опонент,
докт. хім. наук, професор,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики
напівпровідників НАН України



Василь Томашик

Підпис В. Томашика засвідчує:
В.о. вченого секретаря Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України
канд. фіз.-мат. наук

Роман Редько