

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Морозової Оксани Миколаївни

«КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКУ ZrO₂ З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

галузі 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія

У результаті ґрунтовного аналізу дисертації Морозової Оксани Миколаївни на тему «Композиційний матеріал на основі нанопорошку ZrO₂ з підвищеними експлуатаційними властивостями» були сформульовані узагальнені висновки щодо її актуальності, наукової новизни, практичної значущості, рівня обґрунтованості основних положень, загальної оцінки дослідження, а також зроблені відповідні висновки та рекомендації.

Актуальність теми дисертаційного дослідження.

У сучасних високотехнологічних галузях особливої уваги набувають матеріали з унікальним поєднанням фізико-хімічних та механічних властивостей. Одним із перспективних матеріалів є кераміка на основі діоксиду цирконію (ZrO₂), яка завдяки високій тріщиностійкості, твердості, термостабільності та хімічній інертності активно використовується у виробництві інструментів і медичних імплантатів. Підвищення експлуатаційних характеристик таких матеріалів є актуальним завданням, особливо у контексті їхнього застосування для гідроабразивного різання, піскоструминної обробки, а також у стоматології та ортопедії.

Успішне вирішення цієї проблеми пов'язане з розробкою наноструктурованих композиційних матеріалів, що базуються на стабілізованому ZrO₂ та додаткових армувальних фазах, таких як SiC. Розуміння механізмів формування фазового складу і мікроструктури таких систем дозволяє створити матеріали з відтворюваними та передбачуваними властивостями. Зокрема, дослідження впливу умов синтезу на морфологічні характеристики порошоків є критично важливим для забезпечення якості

кінцевого виробу. У цьому контексті застосування методів електроконсолідації та гарячого пресування відкриває нові можливості для оптимізації структури і підвищення міцності композицій.

Таким чином, актуальність дослідження зумовлена потребою у створенні ефективних технологій синтезу та формування цирконієвих матеріалів з покращеними характеристиками для використання у передових сферах техніки, промисловості та медицини.

Актуальність дисертаційної роботи Морозової О.М. підтверджується і тим, що вона виконувалась на кафедрах «Технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» та на кафедрі «Інженерія вагонів та якість продукції» Українського державного університету залізничного транспорту у рамках завдань фундаментальної та прикладної держбюджетної НДР МОН України: «Використання нетрадиційних методів отримання нанопорошків і спікання при розробці модифікованої муліто- ZrO_2 кераміки стійкої до термоудару» (ДР № 0121U109441), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Результати експериментів, теоретичне обґрунтування та висновки, що сформульовані в дисертаційній роботі Морозової О.М., є переконливими, обґрунтованими і логічними та не суперечать положенням, висунутим іншими дослідниками.

Безперечною перевагою дисертації є використання широкого кола сучасних джерел інформації, представлених в авторитетних наукових виданнях світу. Вельми позитивним при виконанні дисертаційної роботи Морозової О.М. є залучення моделювання для визначення параметрів ущільнення порошкових зразків на основі ZrO_2 за методикою Скорохода-Олевського-Штерна. Сформульовані в дисертаційній роботі висновки відповідають задачам досліджень та відображають головні наукові положення та закономірності, отримані здобувачем.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність отриманих результатів у дисертаційній роботі Морозової О.М. забезпечується застосуванням сучасних, стандартизованих методів аналізу. Використані такі сучасні методи, як енергетично-дисперсійна рентгенівська спектроскопія, ІЧ спектроскопія, рентгенофотоелектронна спектроскопія, електронікроскопічний та рентгенофазовий, які дозволили глибоко дослідити особливості структуроутворення. Задіяна унікальна установка електроспікання, розроблена на кафедрі «Матеріалів і технологій виготовлення виробів транспортного призначення» Українського державного університету залізничного транспорту.

Синтез нанопорошків ZrO_2 проводився шляхом осадження з фторидних розчинів, що дозволяє отримувати високочисті матеріали з контрольованими характеристиками.

Методи дослідження були відібрані відповідно до сучасних стандартів в області матеріалознавства і біоінженерії. Обробка результатів експериментів включала математичне моделювання ущільнення порошкових матеріалів за допомогою моделі Скорохода-Олевського-Штерна. Фізико-механічні випробування проводились на сертифікованому обладнанні провідних наукових установ України та Європи.

Мікроструктурний аналіз здійснювався на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності SU-70 Hitachi. Фазовий склад кераміки визначався з використанням дифрактометра Philips X'Pert PRO-MRD, що забезпечує високу точність і надійність ідентифікації фаз.

Одержані результати були зіставлені з літературними даними, що підтверджує їх відповідність існуючим теоретичним моделям. Апробація наукових результатів здійснювалася шляхом доповідей на міжнародних конференціях і публікацій у рецензованих наукових журналах.

В особистому внеску здобувача окреслено авторську участь у плануванні експериментів, аналізі даних та узагальненні результатів. Кожен етап дослідження супроводжувався застосуванням внутрішнього контролю якості для виключення систематичних похибок.

Композитні матеріали виготовлялися шляхом електроконсолідації, що забезпечує високий ступінь щільності і мінімізацію дефектів. Термічні режими спікання були підібрані на основі попереднього моделювання та оптимізовані експериментально.

Достовірність висновків підтверджується узгодженістю між структурними особливостями матеріалів і їх фізико-механічними характеристиками. Результати біомедичних випробувань свідчать про відповідність матеріалів вимогам щодо біосумісності та остеоінтеграції.

Таким чином, комплексний підхід до дослідження, багатоетапна перевірка результатів і їх успішна апробація обґрунтовують достовірність проведених досліджень.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Дисертантом отримані наступні основні наукові результати:

- вперше встановлено параметри синтезу нанопорошків ZrO_2 з фторидних розчинів та часткової стабілізації $t-ZrO_2$ легуючими добавками (3-15 мол. % Y_2O_3 та з CeO_2) і наступним відпалом, що забезпечує механізм трансформаційного зміцнення;

- вперше досліджено кінетику ущільнення і росту зерен під час спікання композиту складу $ZrO_2-5 \text{ мас.}\%CeO_2$; встановлено параметри моделі ущільнення композитів на основі порошків частково стабілізованого ZrO_2 в процесі електроконсолідації, що дозволило визначити раціональні параметри компактування композитів в інтервалі температур 1400–1500 °C за витримки 5–10 хв, які забезпечують максимальну ступінь спікання матеріалів ($\rho_{відн} = 0,99$) і високі механічні властивості;

- встановлено закономірності формування мікроструктури та фазового складу композитів оптимального складу з підвищеними механічними властивостями в процесі гарячого пресування методом електрконсолідації: для складу $Al_2O_3-20\%SiO_2-10\%ZrO_2$ $HV = 19,76 \text{ ГПа}$ і $KIC = 13,19 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$; для складу $ZrO_2-5\%CeO_2-20\%SiC$ $HV = 16,84 \text{ ГПа}$ і $KIC = 15,19 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$

- експериментально підтверджена можливість використання композиту складу $Al_2O_3-20\%SiO_2-10\%ZrO_2$ як матеріалу інструментального призначення;

визначено технологічні параметри піскоструминної обробки, що і збільшують тривалість експлуатації сопла та забезпечують підвищення на 16% ефективності обробки поверхонь сталевих труб в процесі ремонтних робіт (для зняття іржі та підготовки поверхні для нанесення захисного шару фарби);

- композит складу $ZrO_2-5\% CeO_2-10\% SiC$, одержаний за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 10 хв має показник біосумісності 66 % та підтримує остеогенну активність клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини); показана ефективність дії плазмової обробки композиту та визначено гідрофільність поверхні остеоімплантів, що позитивно впливає на адгезію до клітин.

Значимість отриманих результатів для практичного використання і науки.

Встановлені оптимальні умови синтезу та термообробки забезпечують отримання стабільного наноструктурованого діоксиду цирконію, що є важливим внеском у матеріалознавство функціональних керамічних систем, а розроблені рецептурно-технологічні параметри отримання двох- та трикомпонентних керамічних матеріалів дозволяють керувати морфологією, фазовим складом і властивостями кінцевих виробів.

Застосовано метод електроконсолідації із пропусканням змінного струму для ущільнення нанопорошкових систем на основі ZrO_2 із додаванням стабілізаторів та армувальних компонентів (SiC , $Al_2O_3-SiO_2$), що забезпечило високий рівень щільності і міцності зразків. Запропоновані технології дозволять виготовляти керамічні та композиційні матеріали з рекордними показниками мікротвердості (до 19,76 ГПа) та тріщиностійкості (до $15,19\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), що відкриває нові можливості для їх застосування у високонавантажених умовах.

Експериментально доведено ефективність використання розроблених композитів для виготовлення інструментальних сопел з підвищеною ефективністю піскоструминної обробки металевих поверхонь. Завдяки впровадженню плазмової обробки вдалося підвищити гідрофільність поверхні зразків, що позитивно вплинуло на адгезію клітин і біосумісність кераміки для біомедичних застосувань.

Робота Морозової О.М. розширює наукові уявлення про процеси формування мікроструктури і фазового складу у системах оксидно-карбідної кераміки.

Розроблені рецептури і методики можуть бути застосовані для виготовлення деталей високотемпературного, інструментального та медичного призначення.

Практичне значення підтверджено випробуваннями зразків у реальних умовах експлуатації, що свідчить про високий рівень готовності технологій до впровадження.

Робота має міждисциплінарний характер, поєднуючи матеріалознавство, біоінженерію, хімічну технологію і механіку матеріалів. Результати дослідження можуть слугувати основою для подальшої оптимізації композицій на основі ZrO_2 для спеціалізованих високотехнологічних застосувань.

Таким чином, дисертаційна робота має істотне значення для розвитку науки і практики в галузі створення функціональних керамічних матеріалів нового покоління.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати досліджень за темою дисертації відображено у 25 наукових друкованих працях, серед яких 10 статей у наукових виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus, 1 статті у фахових виданнях України, 3 патентів на винахід та 1 на користу модель, а також 10 – у матеріалах конференцій. Результати роботи доповідались на міжнародних науково-технічних конференціях за фахом. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Автореферат є стислим відображенням головних наукових положень, теоретичних та експериментальних досліджень, а також висновків, отриманих здобувачем, та повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Структура дисертаційної роботи є логічно побудованою. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 176 сторінок, з них: 41 рисунок за текстом, 5 рисунків на 5 окремих сторінках, 28 таблиць за текстом, 2 таблиці на 5 окремих сторінках, списку використаних джерел інформації 178 найменування на 21 сторінці, 4 додатки на 10 сторінках.

Поряд з позитивним враженням про дисертаційну роботу варто відмітити такі побажання та зауваження:

1. Варто було б в огляді літератури надати інформацію про відомих виробників кераміки на основі діоксиду цирконію в Україні чи світі (CeramTec GmbH, CoorsTek Inc., Nextgen Advanced Materials та ін.), щоб більш конкретно оцінити практичну значимість та можливість реалізації розробок дисертаційної роботи у промисловості.

2. С. 32 «...ZrO₂ сприяє проліферації та диференціювання клітин в остеогенних шляхах, володіє радіоконтрастністю і нетоксичною поведінкою в порівнянні з титановими імплантатами» Краще б сформулювати «ZrO₂ сприяє проліферації та остеогенній диференціації клітин, має високу радіоконтрастність і характеризується біосумісністю без проявів цитотоксичності у порівнянні з титановими імплантатами». А також пояснити в рамках не медичної спеціальності «Хімічні технології та інженерія» – що таке проліферація та остеогенна диференціація, і чому це добре.

3. С. 42 продукт синтезу на основі композиції ZrO₂-15 мол.%CeO₂ складається з частинок у формі паличок із середнім розміром частинок близько кількох мкм... Необхідно наводити конкретні показники.

4. С. 59. Як Ви поясните зникнення фази ZrF₄ на дифрактограмах порошків при 600°C? Навіть, якщо припустити, що сполука плавиться, то температура плавлення з відомих джерел становить близько 910 °C. Якщо у дослідній композиції температура нижча, то - чому? Якщо При нагріванні в присутності вологи або пари, ZrF₄ гідролізується, то в цій реакції утворюється фтороводень – токсична речовина – як це враховано в дослідженнях і при подальшому практичному застосуванні методу?

5. С. 60 - яка була необхідність одночасно застосовувати ІЧ спектроскопію (рис. 3.5), і рентгенофазовий аналіз (рис. 3.6) зразків при нагріванні?

6. С. 69 «...продукт синтезу має агломеровану структуру з пористими зв'язками». Потрібно детальніше пояснити це твердження.

7. С. 71 п. 3.2.1 Трикомпонентні порошкові суміші: ZrO_2 –5% CeO_2 –10% SiC не зовсім зрозуміло – з яких міркувань в композиціях з'являється карбіл кремнію, при чому до 30 мас.%. Без обґрунтування вибору і складу композиції - одразу автор починає аналізувати дифрактограми. Окрім того, на С. 72 РФА-спектри сумішей відображають рефлекси, відповідні до структури бадделеїту ZrO_2 і кристобаліту SiO_2 . Як пояснити появу кристобаліту після випалу суміші при $800^\circ C$? З карбіду кремнію?

8. Розділ 5 нечітко структурований. Значна частина розділу містить елементи літературного огляду (п. 5.1 та 5.2) – вимоги до матеріалів. Потім вимоги та режими пресування, а потім перейшли на біосумісність... а механічні характеристики?

9. Немає загальної систематизованої таблиці з комплексом властивостей. Оскільки розглядаються різні композитні системи, причому для різного застосування – було б доцільно в розділі 5 створити таблицю, в якій систематизовані отримані властивості кожного розробленого матеріалу, а також порівняти їх з існуючими аналогами.

10. С. 126. Не наведені склади мас, серед яких було встановлено, що композити оптимального складу (Al_2O_3 –20% SiO_2 –10% ZrO_2 та ZrO_2 –5% CeO_2 –20% SiC), характеризуються високими показниками мікротвердості та тріщиностійкості. Чи була досліджена крихкість?

Загальна оцінка дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Морозової О.М. «Композиційний матеріал на основі нанопорошку ZrO_2 з підвищеними експлуатаційними властивостями» відповідає паспорту спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, є структурованою, логічною, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, яка базується на обґрунтованих наукових положеннях та достовірних результатах експериментальних досліджень, а отримані в ній результати вирішують задачу розробки композиційних матеріалів на основі ZrO_2 .

За актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, практичною цінністю, об'ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, робота відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, зокрема п. 6, 7, 8 і 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. № 44, а здобувач Морозова Оксана Миколаївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Доцент кафедри хімічних технологій кераміки,
скла та біомедичних матеріалів

Українського державного університету науки і технологій

канд. техн. наук, доцент

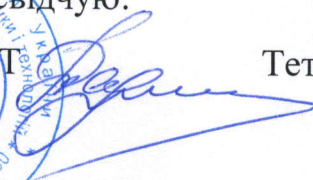


Олена ХОМЕНКО

02.05.2025

Підпис Хоменко Олени Сергіївни засвідчую:

Вчений секретар Вченої Ради УДУНТ



Тетяна РАДКЕВИЧ