

РЕЦЕНЗІЯ

**рецензента, д.т.н., доцента Тараненкової Вікторії Віталіївни
на дисертаційну роботу Морозової Оксани Миколаївни
«Композиційний матеріал на основі нанопорошку ZrO_2 з підвищеними
експлуатаційними властивостями»**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 –Хімічні технології та інженерії

1. Актуальність теми

Розвиток цирконієвої кераміки безпосередньо пов'язаний з розв'язанням важливих і складних задач, спрямованих на розробку нових матеріалів для хімічної інженерії, зокрема інструментального та біомедичного спрямування. Проблема підвищення механічних властивостей цирконієвої кераміки, яка вирішується в представленій роботі за рахунок синтезу нанорозмірних порошоків, стабілізованих добавками оксидів ітрію та церію з унікальними функціональними властивостями та виготовлення виробів з них, є цілком своєчасною і актуальною.

Дисертаційна робота Морозової О.М. спрямована на розробку енергоощадного методу синтезу наночастинок стабілізованого ZrO_2 , встановлення механізмів їх утворення та морфологічних особливостей продуктів синтезу, які забезпечують відтворюваність характеристик керамічних і композиційних матеріалів з покращеними властивостями, а також визначення раціональних параметрів електроконсолідації виробів різного функціонального призначення.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі 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-ZrO₂ кераміки стійкої до термоудару» (ДР № 0121U109441), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів в період її навчання в аспірантурі.

3. Аналіз змісту дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Дисертаційна робота спрямована на розробку керамічних матеріалів на основі синтезованого частково стабілізованого нанопорошку ZrO₂, призначених для формування виробів з покращеними експлуатаційними властивостями методом гарячого пресування з пропусканням змінного струму.

Об'єкт дослідження – процеси електроконсолідації порошкових сумішей на основі нанопорошків ZrO₂.

Предмет дослідження – рецептурно-технологічні параметри одержання, фізико-хімічні закономірності формування та властивості функціональних керамічних і композиційних матеріалів на основі синтезованих нанопорошків стабілізованого ZrO₂ у взаємозв'язку з їх фазовим складом і мікроструктурою.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить анотацію українською та англійською мовами, зміст, перелік умовних скорочень та позначень, п'ять розділів, висновки до розділів і загальні висновки, список використаних джерел і додатки.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, зазначено зв'язок роботи з науковими темами, показано наукову новизну та практичне значення, наведено інформацію про очікувані результати та можливі області їх використання, окреслено особистий внесок здобувача, надано інформацію про апробацію та публікацію матеріалів дисертації. Також зазначено відомості про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

В *першому розділі* розглянуто структурні особливості керамічних матеріалів на основі частково стабілізованих нанопорошків ZrO₂, здійснено порівняльний аналіз методів компактування та спікання нанопорошкових

сумішей, проаналізовано переваги та обмеження різних порошкових систем в контексті використання електроконсолідації для виготовлення виробів. Сформульовано критерії їх формування з урахуванням взаємозв'язку процесу спікання матеріалів з фазовим складом та морфологічними особливостями вихідних сумішей. Обґрунтовано вибір систем для формування керамічних матеріалів та здійснено аналіз переваг та обмежень у контексті виготовлення керамічних матеріалів біоінженерного та інструментального призначення. Сформульовано напрями та визначено завдання досліджень, спрямованих на вибір оптимальних параметрів процесу гарячого пресування нанопорошкових сумішей ZrO_2 , вивчення залежності структурних особливостей та властивостей композитів від морфології вихідних нанорозмірних порошоків та дослідження можливості застосування матеріалів, одержаних на основі частково стабілізованого нанопорошку діоксиду цирконію як кераміки інструментального та біоінженерного призначення.

У *другому розділі* наведено необхідну та детальну інформацію про вихідні матеріали, методики синтезу та підготовки порошкових сумішей, методи дослідження їх морфологічних особливостей та EDS-аналізу складу. Детально описано сучасні фізико-хімічні методи дослідження структурно-фазових особливостей сформованих зразків та їх мікроструктури.

У *третьому розділі* досліджено особливості формування частково стабілізованого діоксиду цирконію методом співосадження з фторидних розчинів. Описано вплив добавок та технологічних параметрів на морфологію та склад нанопорошків ZrO_2 . Досліджено структурні особливості цирконієвих порошоків, стабілізованих добавками оксиду церію, карбїду кремнію та їх сумісною дією. Наведено результати визначення ξ -потенціалу нанопорошкових сумішей, що відрізняються за вмістом карбїду кремнію, також визначено їх елементний склад.

Четвертий розділ презентує результати дослідження впливу параметрів спікання на фізико-механічні властивості та структурні характеристики керамічних і композиційних матеріалів. Здобувачкою встановлено, що спікання синтезованих нанопорошків ZrO_2 методом

гарячого пресування при прямому пропусканні постійного струму забезпечує високі показники щільності продуктів спікання ($\rho_{\text{відн}} = 0,98\text{--}0,99$) за рахунок локального нагрівання порошкових сумішей та визначено раціональний інтервал спікання одержаних матеріалів, який складає (1300–1400 °C). В результаті моделювання процесу ущільнення композиційного матеріалу в процесі електроконсолідації встановлено, що визначені параметри моделі ущільнення Скорохода-Олевського-Штерна для порошкового зразку складу $\text{ZrO}_2\text{--}10\%\text{CeO}_2$ добре узгоджуються з експериментом.

У *п'ятому розділі* наведено результати випробувань керамічних матеріалів інструментального та біоінженерного призначення, одержаних з використанням електроконсолідації. Встановлено, що виріб, виготовлений з кераміки складу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{SiO}_2\text{--}10\%\text{ZrO}_2$, має високі показники міцності ($\sigma_{\text{ст}} = 940$ МПа) та твердості ($H_V = 23$ ГПа). Визначено, що одержані кераміка та композит демонструють біосумісність клітин MG-63 *in vitro*.

Висновки сформульовані чітко, вони повною мірою висвітлюють отримані результати та відповідають поставленим завданням дослідження. За своїм рівнем висновки повністю відповідають вимогам, які висуваються до результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Список використаних джерел повністю охоплює предметну галузь та відображає опрацювання автором значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних джерел науково-технічної інформації.

Додатки до роботи містять перелік публікацій здобувачки, акти випробувань розробок та впровадження наукових результатів роботи у навчальний процес.

4. Наукова новизна отриманих результатів

Результати досліджень мають наукову новизну. Зокрема до найбільш суттєвих інноваційних доробок роботи можна назвати наступні:

- вперше встановлено параметри синтезу нанопорошків ZrO_2 з фторидних розчинів та часткової стабілізації *t*- ZrO_2 добавками Y_2O_3 та CeO_2 в кількості 3-15 мол. % з наступним відпалом, що забезпечує механізм трансформаційного зміцнення;

- вперше досліджено кінетику ущільнення і росту зерен під час спікання композиту складу $ZrO_2-5 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2$; встановлено параметри моделі ущільнення композитів на основі порошків частково стабілізованого ZrO_2 в процесі електроконсолідації та визначено раціональні параметри компактування композитів (електроконсолідація за температур 1400–1500 °С за витримки впродовж 5–10 хв), що забезпечують максимальний ступінь спікання матеріалів ($\rho_{\text{відн}} = 0,99$) і високі механічні властивості виробів;

- встановлено закономірності формування мікроструктури та фазового складу композитів оптимального складу з підвищеними механічними властивостями в процесі спікання методом електроконсолідації:

- для складу $Al_2O_3-20\%SiO_2-10\%ZrO_2$ $H_V = 19,76 \text{ ГПа}$ і $K_{IC} = 13,19 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$;

- для складу $ZrO_2-5\%CeO_2-20\%SiC$ $H_V = 16,84 \text{ ГПа}$ і $K_{IC} = 15,19 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$;

- виявлено, що композит складу $ZrO_2-5\% \text{ CeO}_2-10\% \text{ SiC}$, одержаний за температури 1300 °С впродовж 10 хв характеризується показником біосумісності (66 %) та підтримує остеогенну активність клітин MG-63 (лінія остеосаркоми людини); показано ефективність дії плазмової обробки композиту та визначено гідрофільний характер поверхні остеоімплантів, що позитивно впливає на адгезію до клітин.

5. Практична цінність одержаних результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання

Розроблено рецептурно-технологічні параметри для забезпечення повного циклу виготовлення цирконієвих керамічних та композиційних матеріалів на основі вітчизняної сировини з використанням енергоефективних сучасних методів синтезу та консолідації нанорозмірних порошків. На основі розробленого матеріалу виготовлено термоабразивні сопла для піскоструминної обробки, що пройшли успішні випробування в умовах ТОВ «Керамтех» ЛТД та підтвердили можливість його використання для виготовлення виробів інструментального призначення. Експериментальними випробуваннями за стандартизованими методиками встановлена ефективність застосування одержаного керамічного композиту для виготовлення кісткозамісних імплантів.

За результатами дисертаційної роботи надані рекомендації щодо впровадження розробленої кераміки та композитів як високотехнологічних функціональних матеріалів інструментального та біоінженерного призначення. Розробки за результатами досліджень захищені 3 патентами України на винахід та 1 патентом на корисну модель, що також свідчить про високу практичну цінність дисертаційної роботи.

Теоретичні та практичні результати, отримані під час проведення дисертаційних досліджень, впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

6. Достовірність отриманих результатів та висновків

Достовірність отриманих результатів підтверджується їх взаємоузгодженістю і відтворюваністю, відсутністю протиріч з даними відомих наукових шкіл, вітчизняних та іноземних вчених в галузі тугоплавких неметалічних силікатних матеріалів. Аргументованість і конкретність наукових положень та висновків базується на великій кількості експериментальних досліджень, проведених з використанням сучасного дослідницького інструментарію та стандартизованих методів випробувань, а також ретельному аналізу одержаних результатів.

7. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень та результатів в опублікованих працях

Дисертаційна робота має логічну структуру. Основні висновки повністю відповідають поставленим цілі та завданням і послідовно виникають з отриманих результатів дослідження.

Порушень академічної доброчесності (академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації) в дисертації та наукових публікаціях, в яких висвітлені результати дисертації не виявлено, про що свідчить аналіз перевірки дисертації на плагіат. Коефіцієнт подібності тексту складає лише 2,72 %, що підтверджує високий ступінь оригінальності дисертаційної роботи. Використання результатів, отриманих іншими науковцями супроводжується посиланнями на відповідні джерела.

Матеріали дисертації були надані для широкого ознайомлення фахівцям та спеціалістам, а її результати і основні положення повністю висвітлені в публікаціях і пройшли відповідну апробацію на міжнародних науково-практичних конференціях. Наведені публікації містять результати безпосередньої роботи здобувачки на окремих етапах досліджень. Авторська участь здобувачки в опублікованих наукових працях погоджена зі співавторами.

За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, в тому числі: 10 статей – у періодичних наукових вітчизняних і закордонних виданнях, які включено до наукометричної бази Scopus, 1 стаття у науковому фаховому виданні України категорії «Б»; 3 патенти України на винахід та 1 патент на корисну модель, а також 10 тез і текстів доповідей у матеріалах науково-технічних конференцій, які мають апробаційний характер.

8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи

1. Дисертантці слід чітко і коректно застосовувати терміни «кераміка» і «композит», оскільки за текстом є певні розбіжності у різних випадках застосування цих понять.

2. На мій погляд бракує детального аналізу морфологічних особливостей синтезованих нанопорошків. Результати скануючої електронної мікроскопії, описані в розділі 3.2, дозволяють зробити більш глибокий аналіз, зокрема стосовно розподілу наночасток та їх агрегатів за розмірами, середній розмір наноутворень чи питому поверхню нанопорошку ZrO_2 , що є критичним для оцінки морфології продуктів синтезу.

3. Обґрунтування температури спікання для одержання виробів шляхом електроконсолідації (розділ 4.1) не виглядає обґрунтованим в достатній мірі.

4. В роботі не приділено достатньої уваги дослідженню теплофізичних характеристик одержаних матеріалів (коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність), які важливі для виробів інструментального призначення. Також не досліджена така ключова для інструментальних матеріалів властивість як зносостійкість.

5. При визначенні області застосування розроблених матеріалів з підвищеними механічними властивостями згадано інструментальне застосування, але бракує конкретики щодо умов їх експлуатації.

6. Не розглянуто економічну доцільність запропонованих технологічних рішень, відсутнє порівняння з традиційними технологіями одержання аналогічних за функціями комерційних матеріалів. Це ускладнює оцінку їх конкурентоздатності порівняно із існуючими способами синтезу мікропорошків та їх консолідації.

7. В тексті дисертації наявні ряд друкарських помилок (на с. 42 в записі складу порошку не вказано вміст оксиду ітрію, на рис. 3.12 наведено два SEM-зображення порошку одного й того самого складу при однаковому збільшенні, при цьому перше зображення деформоване). Також наявні певні неточності як, наприклад, некоректна назва табл. 1.1, в якій наводяться властивості не порошків ZrO_2 , а виробів з них. Також в табл. 1.2 помилково вказано формулу неіснуючої сполуки). Подекуди зустрічаються некоректні формулювання як, наприклад, на с. 33 «...вміст SiO_2 повинен дорівнювати стехіометричному складу Al_2O_3 і ZrO_2 », а також нижче: «зміни складу кераміки можуть деякою мірою залежати від фазового переходу».

Втім зазначені зауваження не впливають на загальну високу оцінку результатів дисертаційної роботи.

Висновки

Представлена дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить нові обґрунтовані результати та має важливе значення для науки і промисловості. В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу розробки складів і технології одержання двохкомпонентних керамік (ZrO_2 – Y_2O_3 , ZrO_2 – CeO_2) та композитів (Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 , ZrO_2 – Y_2O_3 – SiC) з покращеними механічними характеристиками для використання як матеріалів інструментального і біонженерного призначення. Тема і зміст

дисертації повною мірою відповідають галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

З огляду на актуальність теми дисертації, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх наукову новизну та практичну цінність, рівень виконаних досліджень та їх достовірність, повноту викладення матеріалу в наукових публікаціях, а також відсутність порушень академічної доброчесності, вважаю, що дисертація здобувачки Морозової Оксани Миколаївни «Композиційний матеріал на основі нанопорошку ZrO_2 з підвищеними експлуатаційними властивостями» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», повністю відповідає вимогам пп. 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціальної вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р. № 44 та вимогам до оформлення дисертації МОН України від 12.01.2017 № 40, а її автор, Морозова Оксана Миколаївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент

Доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла, та емалей

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Вікторія ТАРАНЕНКОВА
Підпис
ЗАСВІДЧУЮ:
ВІСНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
08 " *Травня* 2025 р.

