

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Бездорожєва Олексія Володимировича* «УПРАВЛІННЯ СТРУКТУРОЮ ТА ВЛАСТИВОСТЯМИ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАГНЕТИТУ ТА ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ПРИ СИНТЕЗІ ТА КОНСОЛІДАЦІЇ», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Дисертаційна робота **Бездорожєва Олексія Володимировича** присвячена управлінню структурою та властивостями матеріалів на основі нанорозмірного магнетиту та діоксиду цирконію при синтезі та консолідації. Відомо, що нанорозмірні матеріали на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{ZrO}_2$  мають унікальні властивості, є перспективними матеріалами багатofункціонального призначення. Існує велика кількість методів одержання магнетиту. Завдяки своїм властивостям матеріали на основі магнетиту знайшли широке застосування у багатьох галузях науки і техніки, як зокрема і на основі діоксиду цирконію. Також відомо, що наночастинки магнетиту модифікують різними сполуками, зокрема, і біополімерами, в якості якого, зазвичай, використовують хітозан. Тому перспективним видається синтез наночастинок магнетиту в присутності добавок хітозану, оскільки, наявність органічних сполук у розчині впливає на процес формування, ріст та дисперсність наночастинок тощо.

Відомо, що діоксид цирконію має високі механічні властивості, корозійну стійкість, іонну провідність тощо. Зокрема, з матеріалів на основі  $\text{ZrO}_2$ , стабілізованого 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3Y-TZP), виробляють деталі медичного та конструкційного призначення. Завдяки своїм електричним властивостям  $\text{ZrO}_2$ , стабілізований 8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (8YSZ), використовують в якості йонного провідника, зокрема, у твердооксидних паливних комірках (ТОПК).

Для отримання щільних матеріалів на основі діоксиду цирконію перспективним є використання іскроплазмового спікання (ІПС), яке передбачає одночасне застосування тиску та нагрівання прямим пропусканням постійного пульсуючого струму через графітову матрицю з порошковим тілом. Актуальним є дослідження впливу властивостей порошоків і технологічних параметрів ІПС на механічні властивості кераміки на основі Y-TZP. Наведені літературні дані також свідчать про застосування ІПС для отримання електролітів ТОПК, зокрема з 8YSZ, який до того ж, виступає у ролі керамічної основи аноду та катода ТОПК. Тому одержання пористих керметів і багатошарових матеріалів для ТОПК, а також особливості їх фазо- і структуроутворення при ІПС представляють практичний та науковий інтереси.

Таким чином, встановлення закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей наночастинок магнетиту і хітозану та композиційних матеріалів на основі нанорозмірного діоксиду цирконію на стадіях синтезу та іскроплазмового спікання є **актуальною задачею**.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає у наступному:

- Показано, що добавка хітозану при синтезі наночастинок магнетиту дозволяє управляти їх морфологією та створювати мезопористі наноструктури магнетит-хітозан.
- Встановлено, що при ІПС оксидних багатокомпонентних порошків у графітовій прес-формі відбувається відновлення оксидів заліза, нікелю і кобальту, що дозволяє отримати пористі кермети Ni/8YSZ та Fe-Ni-Co/8YSZ.
- Встановлено, що шляхом заміни Ni в традиційному анодному матеріалі Ni/8YSZ на сплав складу 54Fe-29Ni-17Co (мас.%) можливо отримати анод, КТР якого на ~99% відповідає КТР електроліту 8YSZ, що підвищує стійкість ТОПК до циклічних змін температури.
- Показано, що метод ІПС дозволяє реакційним синтезом/спіканням одержати пористий кермет на попередньо консолідованій кераміці та двошарові матеріали для ТОПК без їх викривлення та розшарування.
- Показано, що при трансформаційному зміцненні кераміки з вмістом  $Y_2O_3$  меншим за 2 мол.% на її тріщиностійкість впливає стан меж зерен та режими ІПС, залежно від яких можливо отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.%  $Al_2O_3$  з  $K_{IC}$  до  $14,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

**Достовірність та обґрунтованість** отриманих результатів підтверджується достатньою кількістю і системністю проведених експериментів за допомогою сучасного обладнання; врахуванням та аналізом похибок вимірювань; узгодженістю отриманих даних з існуючими в літературі; публікаціями одержаних результатів фахових зарубіжних та вітчизняних наукових виданнях, їх апробацією на наукових конференціях; наукові положення, висунуті в роботі, є коректними та відповідають існуючим теоретичним уявленням.

**Практичне значення** має методика отримання мезопористих наноструктур магнетит-хітозан з заданою морфологією та властивостями для можливого їх біомедичного використання, очищення води від іонів важких металів тощо.

Перспективним є створення багатошарових матеріалів за допомогою ІПС, на прикладі двошарових матеріалів для ТОПК. Практичну цінність представляє матеріал Fe-Ni-Co/8YSZ, який має високу термічну сумісність до електроліту 8YSZ, що дозволяє використовувати його в якості аноду ТОПК при циклічних змінах температури. Даний матеріал пройшов випробовування у лабораторії «Materials for Power Generation and Storage» на базі Національного інституту матеріалознавства (Японія).

Результати відпрацювання технологічних параметрів ІПС використано корпорацією «Tosoh» (Японія) при вдосконаленні технології отримання виробів з діоксиду цирконію з вмістом 1,5–1,75 мол.% оксиду ітрію. Високотріщиностійка кераміка 1,75Y-TZP – 1 мас.%  $Al_2O_3$  з  $K_{IC}$  до  $14 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  та твердістю до 12,5 ГПа пройшла випробовування у лабораторії Temasek, Nanyang Technological University (Сінгапур) і рекомендована для виготовлення ножів, валів, підшипників та інших виробів конструкційного призначення.



Крім того, зменшення розміру зерна кераміки до 90–200 нм дозволяє зменшити вміст дефіцитного оксиду ітрію на 1–2 мол.% і, як результат, знизити собівартість кераміки без погіршення її тріщиностійкості.

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, переліку посилань із 172 найменувань та двох додатків. Повний обсяг роботи складає 153 сторінки, включає 59 рисунків та 8 таблиць. Дисертація оформлена на високому рівні і не викликає суттєвих зауважень з цієї точки зору.

У **вступі** автор визначив актуальність теми досліджень, сформулював мету і задачі дослідження. Відобразив наукову новизну та практичне значення результатів дослідження.

У **першому розділі** наведено дані щодо властивостей та областей застосування наночастинок магнетиту і нанокомпозитів магнетит-хітозан. Розглянуто особливості синтезу наночастинок в присутності добавки хітозану та зроблено висновок про перспективність хімічного осадження наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з розчинів з добавкою даного біополімеру. Наведено огляд властивостей, областей застосування, методів спікання та переваги ІПС при створенні нових та удосконаленні існуючих матеріалів на основі діоксиду цирконію. Автором зазначено, що практично відсутні дані про вплив фазового складу і мікроструктури на механічні властивості кераміки на основі  $\text{Y-TZP}$  з вмістом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  меншим за 2–3 мол.%, отриманої в умовах ІПС. Обґрунтовано необхідність вирішення проблеми стійкості ТОПК до циклічних змін температури внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення між електролітом 8YSZ та анодом  $\text{Ni}/8\text{YSZ}$ . Також зазначено відсутність даних щодо впливу технологічних параметрів ІПС на фазо- і структуроутворення пористих керметів та багат шарових матеріалів для ТОПК.

У **другому розділі** детально описано методи виготовлення та дослідження зразків. Наведено характеристики вихідних речовин, опис методик синтезу і спікання нанодисперсних порошків, характеристики використаного для цього обладнання. Дана коротка характеристика експериментальних методів та обладнання для дослідження фазового складу, морфології, мікроструктури, термічних, магнітних, електричних та механічних властивостей.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження впливу параметрів синтезу наночастинок магнетиту в присутності добавок хітозану на формування, морфологію та магнітні властивості нанокомпозитів магнетит-хітозан. Показана можливість отримання рисоподібних (75–290 нм), кубічних (60–105 нм) та квазісферичних (30–105 нм) наноструктур магнетит-хітозан з стрижнеподібних (0,11–1 мкм), октаедричних (50–125 нм) та квіткоподібних (55–125 нм) наночастинок магнетиту, відповідно, при введенні добавки оцтового розчину хітозану до водного розчину солей хлоридів заліза. Наноструктури магнетит-хітозан одержано внаслідок адсорбції молекул хітозану на наночастинках, їх агрегації, повільного росту та самозбірки у полікристалічні та мезопористі наноструктури. Встановлено, що рисоподібні наноструктури є феримагнетиками з коерцитивною силою 11,1 кА/м та



магнітною насиченістю  $56,7 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  при  $300 \text{ K}$ , що передбачає їх можливе біомедичне використання.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню особливостей фазо- і структуроутворення керамічних та керметних матеріалів на основі 8YSZ при ІПС, а також створенню аноду з КТР близьким до електроліту і технології отримання двошарових матеріалів для ТОПК методом ІПС. Показано, що для багатокомпонентних порошків NiO/8YSZ і NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiCo<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>/8YSZ характерно відновлення оксидів Fe, Ni, Co при ІПС внаслідок утворення відновлювальної атмосфери всередині графітової прес-форми, що підтверджується результатами РФА та термодинамічними розрахунками. Дана особливість ІПС була використана при створенні *in situ* керметів. Внаслідок заміни нікелю в керметі Ni/8YSZ на сплав 54Fe-29Ni-17Co (мас.%) розроблено кермет Fe-Ni-Co/8YSZ з КТР рівним  $10,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , що узгоджується з КТР електроліту. Даний матеріал рекомендовано для використання в ТОПК з підвищеною стійкістю до циклічних змін температури від  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Запропоновано технологію отримання двошарових матеріалів анод/електроліт для ТОПК методом ІПС, яка полягає у формуванні пористого кермету реакційним синтезом/спіканням на попередньо спеченій кераміці 8YSZ.

У **п'ятому розділі** відпрацьовано технологічні параметри ІПС кераміки на основі діоксиду цирконію, стабілізованого 1,75 мол.% і 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та встановлено вплив фазового складу і мікроструктури на її механічні властивості. Показано, що зберігання нанодисперсних порошків з розміром первинних частинок 10–12 нм та агрегатів 30–240 нм у вакуумованих герметичних контейнерах без доступу вологи з навколишнього середовища дозволяє уникнути їх неконтрольованої агломерації та зберегти високу активність, що забезпечує умови для їх короткотривалого (5–10 хв) та низькотемпературного (1050–1150 °C) іскроплазмового спікання, що у свою чергу дозволяє отримати високощільну кераміку з однорідною та дрібнозернистою мікроструктурою. Показано, що на відміну від кераміки 3Y-TZP, при трансформаційному зміцненні кераміки з вмістом Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меншим за 2 мол.% на її тріщиностійкість впливає на стан меж зерен та режими ІПС, залежно від яких можливо отримати високощільну кераміку 1,75Y-TZP – 1 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конструкційного призначення з K<sub>IC</sub> до  $14,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

**До дисертаційної роботи Бездорежева О. В. є такі зауваження:**

1. Як пояснити, що при синтезі магнетиту та композиту магнетит-хітозан відсутні дані про швидкість перемішування, послідовність зливання компонентів, температура, рН розчинів, що є необхідним при процесах формування наночасток з керованими фізико-хімічними та медико-біологічними параметрами і відповідало б теорії росту кристалів.
2. В роботі відсутні дані впливу концентрації хітозану при одержанні композиту магнетит-хітозан, що дало б змогу встановити оптимальну концентрацію останнього. В табл.3.1 наведено умови синтезу лише при  $80^0 \text{ C}$  протягом 50 год. з добавкою хітозану у кількості 100% від маси хлоридів заліза, а, наприклад, при 10,20..40,60 год і різній температурі тощо.

3. Автор стверджує, що магнетит-хітозан є перспективним для використання в якості матеріалів медичного призначення. Але в роботі відсутні експериментальні дані, які б це підтверджували.
4. Чому наведено лише дані для діоксиду цирконію, стабілізованого 8 мол.% оксидом ітрію при 150°C і 24 год? А при інших концентраціях, тривалості, температурі?
5. Чому при процесі відновлення (синтез-спікання) в системі оксидів залізо-нікель-кобальт у цих умовах оксиди заліза відновлюються в останню чергу?
6. В табл. 4.3 приведено дані з вмістом пароутворювача лише 30 мас.% .Яка пористість керметів буде при вмісті пароутворювача 10,50 тощо мас.% ?
7. Окрім ТЕМ-знімків наночастинок магнетиту та нанокompatитів магнетит-хітозан було б доцільно навести їх СЕМ-знімки для більш детального опису морфології.
8. В підрозділі 3.2 дисертаційної роботи необхідно було б навести таблицю, яка б містила відомі методи, режими синтезу ,фізико-хімічні та медико-біологічні властивості магнетиту, наноструктур магнетит-хітозан у порівнянні з літературними даними замість лише посилань.
9. Враховуючи можливе застосування отриманих двошарових матеріалів в твердооксидних паливних комірках, було б доцільно привести інформацію про їх, зокрема, електрохімічні властивості у порівнянні з існуючими літературними даними.
10. Незрозуміло, чому автор не навів криві ущільнення кераміки під час іскроплазмового спікання, на основі яких можна було б дослідити кінетику спікання та визначити механізми спікання.
11. Як Ви одержували кераміку з порошків, узятих з герметичних контейнерів, в умовах вільного доступу вологи з повітря і як вели контроль механічних властивостей?
12. В роботі наведено 172 посилання на англomовні літературні джерела. Але автор все-таки зробив 2 посилання на роботи видання «Владимирского гос.ун-та, 2010 г., и М.:ФИЗМАТЛИТ, 2001 г.». Прикро, що відсутні посилання на численні роботи вітчизняних вчених, у тому числі, наукових шкіл ІПМ НАН України, ІМФ НАН України та багато інших.
13. В тексті дисертації зустрічаються невдалі вирази та граматичні помилки.

Висловлені зауваження носять дискусійний або доповнювальний характер та не впливають на загальний науковий рівень дисертаційної роботи, її новизну і практичну значимість.

**Загальна оцінка роботи.** Дисертаційна робота Бездорожева О. В. є науковим дослідженням, яке присвячене встановленню закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей наночастинок магнетиту і композиційних матеріалів на основі нанорозмірного діоксиду цирконію при синтезі та іскроплазмового спікання, як перспективних



матеріалів для можливого в перспективі медичного, електрохімічного та конструкційного призначень.

Слід зауважити, що проведені в роботі експериментальні дослідження потребують від науковця професійної та різносторонньої підготовки при синтезі нанодисперсних порошків, методів дослідження їх структури, фізико-механічних властивостей матеріалів, фізико-хімічних основ перебігу складних процесів при синтезі та спіканні порошків, уміння систематизувати та аналізувати одержані дані тощо. Дисертант відповідає вказаним вимогам.

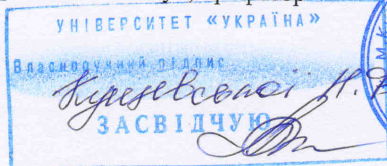
Аналіз змісту дисертації, автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертації показав достатній ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та достовірність викладених експериментальних даних. Проведені експериментальні дослідження та теоретичні узагальнення свідчать про те, що дисертаційна робота є завершеним в межах поставленого завдання науковим дослідженням. Бездорожєв Олексій Володимирович може на сучасному рівні розв'язувати наукові та практичні задачі, поєднуючи методи дослідження, їх аналіз та інтерпретувати отримані експериментальні результати і робити обґрунтовані висновки.

Дисертант виконав достатнє за обсягом наукове дослідження. Отримані результати мають не лише наукове, але й практичне значення. Результати та зроблені висновки є достовірними та можуть бути використані в подальшому при розробці нових матеріалів, зокрема, медичного, конструкційного та електрохімічного призначень.

Результати роботи викладено в 6 статтях у фахових журналах та 5 тезах доповідей на наукових конференціях. Автореферат відображає основний зміст дисертаційної роботи, яка відповідає спеціальності 05.16.06 – порошкова металурґія та композиційні матеріали.

Вважаю, що дисертаційна робота «**Управління структурою та властивостями матеріалів на основі нанорозмірного магнетиту та діоксиду цирконію при синтезі та консолідації**» за обсягом проведених досліджень, їх актуальністю та практичною значимістю, рівнем інтерпретації, аналізу та узагальненням отриманих результатів, зроблених висновків, відповідає вимогам, які ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор, **Бездорожєв Олексій Володимирович** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металурґія та композиційні матеріали.

Офіційний опонент,  
завідувач кафедри сучасної  
інженерії та нанотехнологій  
Інженерно-технологічного  
інституту Університету «Україна»,  
доктор технічних наук, професор



Куцевська Н. Ф.