

## **ВІДГУК**

офіційного опонента

на дисертацію **Бородянської Ганни Юліївни** «ОСОБЛИВОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ, ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСАХ ІСКРО-ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ» поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство, технічні науки

### **Актуальність теми дисертації.**

Дисертаційна робота Бородянської Ганни Юліївни присвячена вирішенню найбільш важливої науково-технічної проблеми в сучасному матеріалознавстві - отриманню наноструктурних матеріалів у консолідованому вигляді. Актуальним і перспективним напрямком роботи з наноструктурними матеріалами є також використання сучасних методів консолідації, а саме іскро-плазмового спікання (ІПС), що дозволяє гарантовано отримати щільну однорідну наноструктурну кераміку з урахуванням принципів структурної інженерії, коли структурою матеріалу починають керувати вже на перших етапах консолідації. Дисертація носить багатодисциплінарний характер - поєднує синтез композиційних наночастинок на основі неорганічних сполук, фізику спікання та виготовлення високотехнологічної наноструктурованої кераміки, сучасних методів консолідації, що відповідає вимогам сьогодення та є фірмовим стилем наукової школи професора А.В. Рагулі. Дослідження в роботі організовані системно: від синтезу якісних композиційних нанопорошків конкретної сполуки до вивчення формування структури і властивостей заданого матеріалу під час спікання. Все це свідчить про домінування в роботі ознак і принципів дослідження композиційних матеріалів і її можна кваліфікувати за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

### **Загальна характеристика роботи**

Дисертація являє собою наукову роботу, яка представлена у вигляді рукопису та складається зі вступу, восьми розділів, загальних висновків. Робота містить 323 сторінки, 126 рисунків, 19 таблиць, список з 431 використаних літературних джерел і 4 додатків.

У **вступі** автор обґрунтувала актуальність теми, розкрила суть та сучасний стан наукової проблеми, мету і задачі виконаних досліджень, їх наукову новизну та практичну цінність, достовірність отриманих наукових результатів та повний список публікацій за темою роботи й її апробацію.

**Перший розділ** роботи присвячено аналізу стану розвитку нових методів консолідації порошків й, зокрема, потенційним перевагам методу ІПС. Показано його дієвість в отриманні наноструктурних керамік. Проаналізовано важливість прецизійного контролю вихідних параметрів порошків та управління параметрами системи в процесі ІПС консолідації. Також приділено увагу особливостям ІПС консолідації керамік з різною природою хімічного зв'язку та різним типом провідності й обґрунтовано вибір для дослідження наноструктурних оксидів, нітридів, карбідів та композитів на їх основі. Розглянуто метод спікання в режимі теплового пробою «спалахом». Такий аналіз підтвердив актуальність теми і дозволив автору визначити мету роботи та основні задачі.

**Другий розділ** присвячено розробці та застосуванню методики ІПС нанокристалічних діоксиду цирконію, легованого оксидом ітрію, та оксиду церію, легованого оксидом гадолінію з киснево-іонним типом провідності. Доведено можливість отримання низькотемпературним ІПС безпористих керамік із нанозерном. Доведена можливість прецизійного контролю гомогенності структури та отриманні нанокераміки кубічного стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію з середнім розміром зерна  $\sim 70$  нм, та оксиду церію-гадолінію з відповідним зерном  $\sim 18$  нм.

**Третій розділ** присвячено спіканню нанодисперсних порошків оксиду цирконію в режимі теплового пробою—«спалахом». Ця методика дозволила автору практично уникнути росту нанозерна і завдяки високій локалізації процесу нагрівання та короткому часу обробки забезпечити унікальні умови надшвидкого ущільнення зразків. Автор довела ефективність застосування ІПС в режимі теплового пробою «спалахом» (швидкість нагрівання –  $\sim 300$  °C/c) для безматричної консолідації нанопорошку 3Y–TZP. Комплексне дослідження процесів консолідації та еволюції мікроструктури нанодисперсного 3Y–TZP порошку, що мав розміри агломератів близько 60 нм, а первинних кристалітів  $\sim 9$  нм довело спадковість структури порошку в структурі консолідованої нанокераміки. Автором показано, що розроблений процес дає змогу спекти кераміку уникнувши росту зерна. Зерно виростає не більш ніж на 10% порівняно з розміром кристалітів.

**Четвертий розділ** присвячено методиці одностадійного синтезу та консолідації в умовах реакційного ІПС попередньо створених нанореакторів. Розроблена методика включає створення нанореакторів проміжних продуктів синтезу та їх подальшу реакційну декомпозицію та ущільнення щойно-синтезованого складного оксиду в одну стадію в умовах ІПС. Така методика дозволила одночасно синтезувати гомогенні чотирьох- та п'яти-катионні оксиди  $\text{LaSrGaMgO}_{3-\delta}$ (LSGM) та  $\text{LaSrGaMgCeO}_{3-\delta}$  з розміром кристалітів  $\sim$

11 нм та відразу-ж ущільнити його до 100% густини при збереженні середнього розміру зерна на рівні  $\sim 14$  нм. Отримання щільного складного оксиду з таким аномально низьким розміром зерна дозволило показати можливість зміни його фізичних властивостей – іонної провідності та виникнення магнітного порядку.

В п'ятому розділі автором доведено можливість застосування методу ІПС для отримання об'ємних наноконкомпозитів на основі нітридів  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Отримано композити, механічні характеристики яких перевищують характеристики нітридів титану та алюмінію. За результатами виконаного аналізу особливостей консолідації, складу та структури отримано кераміку складу  $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$  з кубічною матрицею, армованою нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію, з твердістю за Віккерсом до 29 ГПа.

**Шостий розділ** присвячено розробленій методиці реакційного ІПС композитів карбїду бору  $B_aC_b-(B_xO_y/VN)$  із ламелярною наноструктурною  $B_xO_y/VN$  сіткою границь зерен. Автором доведено, що така структура границь зерен є результатом реакцій  $N_2$  із вихідним порошком карбїду бору в системі  $B_4C/B_2O_3-N_2$ , активованих прямим проходженням електричного струму в процесі ІПС. Виконано глибокий аналіз статичних та динамічних механічних властивостей керамік, отриманих з вихідного порошку карбїду бору в умовах реакційного та нереакційного ІПС, фрактографічний аналіз, аналіз кінетики консолідації. Досліджено вплив умов ІПС консолідації на співвідношення бору до вуглецю в карбїді бору і, як результат, на динамічну в'язкість руйнування об'ємної кераміки. Автор показала, що залежно від параметрів процесу ІПС існує можливість п'ятикратного збільшення динамічної в'язкості руйнування  $B_aC_b-(B_xO_y/VN)$  композитів.

**Сьомий розділ** дисертації присвячено комплексному аналізу отриманих наноструктурних керамік на основі карбїду бору отриманих з різних вихідних порошків. Аналіз включає рентгенофазовий, рентгеноструктурний аналізи, СЕМ та ТЕМ дослідження, фрактографію та аналіз статичних і динамічних механічних властивостей в залежності від умов реакційного та нереакційного ІПС. Проаналізовано вплив домішок у вихідних порошках на міцність натриточковий вигин. Показано, що залежно від режиму та атмосфери ІПС-консолідації і від властивостей вихідного порошку кераміка показала міцність при кімнатній температурі в діапазоні 350–550 МПа. Високотемпературна міцність отриманої кераміки перевищує 400 МПа, що на момент виконання дослідженні було вищим з опублікованих іншими дослідниками значень для монолітного  $B_4C$ . В розділі також розглянуто механізм розтріскування/зміцнення, що вплинув на підвищення міцності отриманих керамік.

**Восьмий розділ** присвячено реакційному ІПС наноккомпозитів  $B_aC_b-$  ( $B_xO_y/BN$ ), з вторинними фазами системи  $Si-B-C(O,N)$ . Рентгенофазовий аналіз, СЕМ-ЕДС та раманівська спектроскопія показали, що залежно від режимів ІПС у монолітній матриці карбіду бору утворюються вторинні фази. Раманівська спектроскопія показала також, що залежно від умов та режимів ІПС співвідношення бору та вуглецю в карбіді бору змінювалося. Показано, що вища інтенсивність ВС-піка на  $490\text{ см}^{-1}$  корелює з вищою  $\sigma$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  та  $HV$ , що й підтверджує найбільший внесок у механічні властивості саме стану ВС-фази. Отримана кераміка продемонстрували міцність на вигин до  $800\text{ МПа}$  в інтервалі температур від  $25$  до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, що вторинні фази, їхнє співвідношення і зв'язок з матричною ВС-фазою обумовлюють рівень  $\sigma$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  та  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , твердість  $HV$  та тріщиностійкість  $K_{IC}$ . Доведено вплив атмосфери реакційного спікання (азоту) на закономірні зміни тріщиностійкості кераміки і її міцності на вигин. Зміцнення карбіду бору в процесі реакційного ІПС досягнуто оптимізацією співвідношення бору до вуглецю і створенням 3D зернограничної ламелярної сітки з карбіду, нітриду та оксиду бору.

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

Обґрунтованість положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Бородяньської Ганни Юліївни базується на аналізі літературних джерел за даною проблемою, постановці мети і задач дослідження. Про достовірність наукових положень свідчить значний обсяг експериментальних результатів, одержаних здобувачем, що забезпечується застосуванням цілого ряду сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх узгодженістю і відповідністю до відомих з літератури даних вітчизняних і іноземних вчених.

**Достовірність результатів досліджень.**

При виконанні дисертаційної роботи застосовано методи іскроплазмового спікання (ІПС), спікання в режимі теплового пробою «спалахом», ІПС із надвисоким тиском (до  $1\text{ ГПа}$ ), метод створення багатокатіонних нанореакторів, метод електростатичного розпилення (атомізації), термогравіметрія та диференційний термічний аналіз (TG-DTA), диференційна скануюча калориметрія (DSC), рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи, локальний рентгеноспектральний аналіз (СЕМ- та ТЕМ-ЕДС), просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія високої прецизійності, аналіз міжзеренних границь трансмісійною просвічуючою мікроскопією надвисокої роздільної здатності, лазерна гранулометрія (DLS),

метод Раманівської спектроскопії, теплова десорбція азоту, фрактографічний та локальний хімічний аналіз, а також методи вивчення механічних властивостей кераміки: твердості, тріщиностійкості, наноіндентування, аналізу динамічної в'язкості руйнування кераміки та визначення міцності керамік на триточковий вигин у температурному діапазоні 25–2000 °С.

Залучення усього комплексу незалежних експериментальних та аналітичних методів фізико-хімічного аналізу, що взаємно доповнювали один одного, і сучасних приладів та устаткування, у тому числі виконаних у спеціалізованих закордонних лабораторіях в рамках науково-технічного співробітництва, забезпечило повну достовірність результатів роботи.

**Серед нових отриманих наукових результатів слід відмітити такі:**

1. В умовах низькотемпературного ІПС до 1000 °С показано можливість контролю гомогенності та середнього розміру нанозерен  $\sim 73\text{...}90$  нм у кераміці кубічного діоксиду цирконію 8YSZ (8% мол.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та  $\sim 18\text{...}32$  нм у кераміці оксиду церію-гадолінію CGO.
2. Розроблено методику ІПС у режимі теплового пробою «спалахом» нанодисперсного порошку частково стабілізованого тетрагонального діоксиду цирконію 2YSZ (3% мол.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), який відрізняється від «традиційного» ІПС надвисокими швидкостями нагрівання і масоперенесення та дозволяє уникнути розрощення зерен. Швидкості внутрішньо агрегатного та міжагрегатного ущільнень є близькими, що сприяє одностадійності процесу консолідації.
3. Розроблено та експериментально реалізовано метод одностадійного реакційного синтезу в нанореакторах, кальцинації та ІПС-консолідації гомогенних багатокатіонних оксидів  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) та LSGM (із 2% (мас.)  $\text{CeO}$ ). Нанокераміка LSGM-Ce з середнім розміром зерна  $\sim 14$  нм що отримана в режимі низькотемпературного ІПС (1250 °С) показала наявність магнітного упорядкування в діапазоні температур 5–285 К.
4. Методом ІПС у системі Ti–Al–N отримано нанокompозити з твердістю 17,53 ГПа і тріщиностійкістю  $9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , що вдвічі вище за тріщиностійкість TiN і втричі перевищує тріщиностійкість AlN. При реакційному ІПС при температурах вище 1500 °С отримано нанокompозит TiN/AlN з твердістю за Віккерсом 24–29 ГПа, що мав кубічну матрицю складу  $\text{Ti}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{N}$ , армовану нанокристаллами гексагонального нітриду алюмінію.
5. Створено методику реакційного ІПС в потоці азоту композитів  $\text{B}_a\text{C}_b$ - $(\text{B}_x\text{O}_y/\text{BN})$  з 3D сіткою границь зерен, яка складається з ламелярних

шарів турбостратного нітриду бору (t-BN) та субоксиду бору ( $B_xO_y$ ). Високі механічні властивості композитів пов'язуються як з утворенням самої армуючої сітки границь зерен, так і з зміною співвідношення бору до вуглецю в самих зернах карбіду бору (утворюється  $B_{13}C_2$ ). Композит  $B_4C - (B_xO_y/BN)$  з  $\sim 0,4$  мас.% BN показав максимальну твердість до  $\sim 49$  ГПа.

6. За міжнародним стандартом SHPB аналізу динамічної міцності кераміки проаналізовано комплексний зв'язок між умовами реакційного ІПС, особливостями структури і параметрами міцності кераміки. Легка  $B_4C$  кераміка з ламелярною наноструктурною  $B_xO_y/BN$  3D сіткою границь зерен продемонструвала покращення динамічної в'язкості руйнування в п'ять разів з 6 до 30 МДж/м<sup>2</sup> та тріщиностійкості з 2,2–4,0 до 5,0–7,5 МПам<sup>1/2</sup>.

#### **Найбільш значущі практичні результати роботи:**

- Практичне значення має новий метод ІПС в режимі теплового пробою спалахом, який апробований для консолідації нанокристалічних порошків на основі діоксиду цирконію. За рахунок біосумісності ІПС-консолідовані діоксид-цирконієві наноструктурні керамічні прототипи (з розміром зерна  $\sim 20$  нм) мають перспективу для виготовлення медичних імплантатів, в тому числі для ендопротезування суглобів. Завдяки короткочасності (2–10 хв.) повного циклу консолідації цей метод може розглядатися як набагато менш енерговитратний порівняно з існуючими методами консолідації керамічних виробів.
- За методикою реакційної ІПС-консолідації отримано нанокompозити  $Ti_{0,82}Al_{0,18}N$  із твердістю  $\sim 29$  ГПа, та новий клас нанокompозитів  $B_{13}C_2 - (B_xO_y/BN)$  із ламелярною наноструктурною  $B_xO_y/BN$ -сіткою границь зерен та з міцністю на вигин до 800 МПа, які мають перспективу для виготовлення з них міцних, термічно стійких виробів для екстремальних умов використання.
- Практичне значення має методика управління динамічною в'язкістю руйнування кераміки на основі карбіду бору. Збільшення динамічної в'язкості руйнування легких композитів на його основі в п'ять разів – із 6 до 30 МДж/м<sup>2</sup> – дозволяє їх подальше використання в якості елементів систем легкого динамічного бронювання.
- Викладені в дисертаційній роботі результати досліджень включені у відповідні профільні курси лекцій для студентів НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Школи матеріалознавства

та інженерії Наньянського Технологічного університету (SMSE NTU) Сінгапура.

### **Повнота викладення результатів роботи у наукових працях.**

Наукові праці, які опубліковано автором за темою дисертації, містять основні наукові положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, висновки та рекомендації. В цілому опубліковано 55 наукових праць, із них 37 статей – у провідних наукових фахових виданнях, що входять до міжнародного індексу цитованості **International Citation Index (ICI)**, та 18 доповідей на українських та міжнародних конференціях.

Зміст автореферату відповідає змісту та основним положенням дисертації.

### **Зауваження до тексту дисертаційної роботи.**

1. Відсутня методика кількісних розрахунків розмірів зерен полікристалічної кераміки з реальною похибкою. Розмір зерна, як параметр, фігурує на графіках рис. 2.4 (без похибки) та 2.6 (з похибкою 25-30%). На рис. 6.5 розмір зерна (з ще більшою похибкою) помилково ототожнений з розміром кристалітів, що розрахований з даних XRD (с. 232 з посиланням на рис. 6.2.). Узагальнюючий рис. 8.12 (с. 317) з аналізом залежності міцності ВС на вигін від розміру зерен в наданому мені тексті дисертації взагалі відсутній.

2. До Розділу 4:

2.1. Ніяк не згадується провідність спеціально синтезованої кераміки LSGM-Ce, як задекларованого нового твердого електроліту і кисневого сенсору. Якщо результат негативний, то потрібні пояснення.

2.2. Не зовсім мотивованими є міркування автора щодо магнітних властивостей цієї кераміки. Дані на рис. 4.12 і 4.13 в наведеному вигляді свідчать тільки про появу в кераміці LSGM-Ce (LSGM?) з малим розміром зерна (зразок *A*) магнітовпорядкованої фази в зовнішньому магнітному полі. Магніторезистивність зразків (зміна їх електричного опору в зовнішньому полі) не досліджувалась. Ознак феромагнетизму зразків *A* немає, бо остаточна намагніченість і коерцитивна сила відсутні в нульовому полі (гістерезису немає). На мою думку, результати роботи можуть свідчити про прояв суперпарамагнетизму в кераміці з малим розміром зерен, які мають однодоменну магнітну структуру. Більш того, автор міг би претендувати на виявлений розмірний ефект в зміні магнітного стану своєї кераміки зі зменшенням розмірів зерен.

3. Потребує більш чіткої аргументації аналіз температурної залежності міцності на вигін композитів ВС (підрозділ 8.5). В експерименті спостерігається як досить помітний вплив температури (рис. 8.8, г), так і факт його практичної відсутності (рис. 8.9). В чому конкретно різниця між двома групами кераміки, що демонструють «низьку» і «високу» тріщиностійкість на рис. 8.8, г? Які вторинні фази «в об'ємі матричного ВС» згадуються в одному реченні на с. 313 з посиланням на власну публікацію [419]? В підрозділі 8.3 відсутні дані про кількісний вміст в складі композитів фази  $h(t)$ -BN, тобто про яку «доведеність» впливу цього вмісту на температурну поведінку  $\sigma$  доволі категорично йдеться на с. 315?

4. Незрозуміло, на якій підставі в концептуальні положення дисертації (п.п. 7 Наукової новизни і Загальних висновків) включено результат, який не обговорювався в тексті дисертації, а саме «масштабування розробленої методики реакційного ІПС композитів» до діаметра пластин 100 мм товщиною 20 мм. Безсумнівний здобуток автора щодо переваг механічних характеристик створеної в роботі кераміки ВС методом ІПС в потоці азоту «порівняно з карбідом кремнію, карбідом бору  $B_4C$ ,  $TiB_2$  та усіма відомими на сьогодні композитами на їхній основі» (п.6 Розділу 8) базується на тестуванні зразків набагато менших розмірів  $3 \times 2.5 \times 20$  мм<sup>3</sup> (с. 292). Масштабування технологічних процесів є складною і самостійною інженерно-технічною проблемою, яка, на мою думку, не цілком має відношення до мети і завдань даної дисертації.

В цілому до стилю викладу, змісту, якості наукових формулювань, якості ілюстративного матеріалу суттєвих зауважень не маю. Деякі з зауважень до конкретних рисунків фігурували в загальних зауваженнях (див. вище), кількість інших не виходить за межі звичайної статистики друкарських помилок в рукописних текстах дисертацій. Зауваження 1-4 не знижують загальний високий науковий рівень роботи.

#### **Висновок:**

Дисертація Бородянської Ганни Юліївни «Особливості консолідації, формування структури і властивостей керамічних матеріалів у процесах іскро-плазмового спікання» є оригінальною завершеною науково-дослідною роботою, містить нові, науково обґрунтовані результати, розв'язує науково-прикладну матеріалознавчу проблему, суть якої полягає в розробці наукових та практичних основ консолідації, формування структури і структурно-обґрунтованих властивостей керамічних матеріалів з різними типом провідності і природою хімічного зв'язку у процесах іскро-плазмового спікання. Практичні результати дисертаційної роботи мають



перспективу впровадження на спеціалізованих підприємствах України з виробництва легких елементів динамічного захисту на основі карбіду бору. Пропонується продовження досліджень з масштабування розроблених методик в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота задовольняє вимогам п.п. 9, 11,12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор – Бородянська Ганна Юліївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

член-кореспондент НАН України  
доктор фізико-математичних наук, професор,  
заступник директора з наукової роботи  
Інституту монокристалів НАН України



**О.В. Толмачов**