

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу Бричевського Миколи Миколайовича “Утворення структури, механічна поведінка і киснево-йонна провідність кераміки на основі двоокису цирконію”, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Оксид цирконію є багатофункціональним матеріалом, і одним з найважливіших його застосувань є створення на основі кубічного ZrO_2 твердих електролітів, призначених для паливних комірок, які мають високий коефіцієнт корисної дії і є дружніми до довкілля. Для стабілізації цієї фази і реалізації іонної провідності по кисневих вакансіях використовується легування оксиду цирконію субвалентними домішками. Наразі найбільш перспективними вважається ZrO_2 , стабілізований окисами скандію та церію, який демонструє високі значення іонної провідності і високу стабільність при тривалих термічних навантаженнях.

Критичними вимогами до застосування кераміки ZrO_2 , зокрема, для паливних комірок є висока іонна провідність і механічна міцність. На ці характеристики можуть впливати не тільки концентрація кисневих вакансій, але й структурні особливості (розміри зерен, поруватість, наявність субзеренної структури), а також наявність неосновних домішок. Тому дослідження впливу названих факторів на міцність і провідність кераміки є актуальними. Крім того, на структурні характеристики кераміки і їх вплив на міцність і провідність можуть залежати від властивостей вихідних порошків, що, як правило, не бралось до уваги. На початок роботи ці питання не були до кінця з'ясованими і саме їм присвячена дисертація.

В роботі досліджено хімічний склад та структуру трьох типів порошків, одержаних різними методами з різної за чистотою сировини, а також структура, механізми руйнування і провідність одержаної з них кераміки, спеченої за різних температур після одновісного або холодного ізостатичного пресування.

Одержані результати мають важливе *наукове та практичне значення*. До найбільш цікавих можна віднести наступні.

Вперше виконано порівняльний аналіз закономірностей утворення структури кераміки та її впливу на механічні властивості в залежності від властивостей вихідних порошків (їх будови та складу неосновних домішок).

Запропоновано модель, яка дозволяє виділити вплив на механічну міцність поруватості, розміру зерна та досконалості міжзеренних границь. Запропоновано також узагальнену аналітичну залежність міцності від цих структурних складових кераміки та отримано залежність кількісного показника досконалості границь від температури спікання.

В кераміці хімічної чистоти різними методами визначено існування меж субзеренного та зеренного типів, які змінюють один одного в інтервалі температур спікання 1350-1450° С. В кераміці технічної чистоти, порошки якої містять соті долі молярних відсотків кремнію і титану або кремнію і алюмінію, подібних переходів не виявлено.

Показано, що для провідності хімічно чистої кераміки температура переходу та енергії активації низько- та високо-температурної ділянок не залежать від внутрішньої будови, яка змінюється з ростом температури спікання. Для технічно чистої кераміки перехід відбувається при більш високих температурах, при цьому енергія активації провідності залишається фактично незмінною в низько-температурному інтервалі та має немонотонну спадну залежність від температури спікання для високо-температурного інтервалу.

Встановлено, що вплив розміру зерна на нормовану поруватістю іонну провідність відсутній в інтервалі 400-900 °С для хімічно чистої кераміки, та обернено пропорційний в низько-температурному та відсутній в високо-температурному інтервалі для технічно чистих керамік.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації не викликають сумніву, оскільки є узгодженим результатом досліджень, проведених різними добре апробованими методами. Крім того, висновки автора узгоджуються з рядом результатів, одержаних в інших роботах. Все це свідчить про їх достовірність і адекватну інтерпретацію та безсумнівність основних висновків роботи. Апробація результатів роботи на чисельних наукових конференціях підтверджує цей висновок.

Щодо *практичної цінності роботи*, то вона полягає в тому, що встановлені в роботі закономірності є науковою основою структурної оптимізації пристроїв на основі твердих електролітів і прогнозування їх властивостей при довготривалому використанні. Порівняльний аналіз особливостей утворення структури та механічної поведінки кераміки, отриманої з різних вихідних порошків може бути використаний для розробки спеціальних порошків з оптимальною структурою і складом відповідно до умов роботи КПК. Розроблені в роботі методики визначення впливу окремих складових структури керамічного матеріалу на його міцність дозволяють прогнозувати його механічну поведінку і оптимізувати технологічні умови його отримання і використання.

Відмічаючи суттєвий об'єм експериментальних досліджень, виконаних автором, їх безумовну новизну та практичну значимість слід зазначити, що до роботи існує ряд зауважень:

1. На основі аналізу загальної провідності кераміки (електроліту) зроблено висновок про температуру переходу між ділянкою, пов'язаною з дисоціацією вакансійних комплексів і ділянкою, обумовленою дифузією кисню по вакансіям. Проте не показано, що виміряна

провідність обумовлена саме провідністю зерна, а не провідністю по границям зерен. Отже, треба навести дані щодо провідності зерна та міжзеренних границь.

2. З тексту роботи не ясно, з чим пов'язана залежність температури дисоціації вакансійних комплексів від типу кераміки ?

3. Не ясно також, чим визначається більша міцність субзеренних границь для кераміки з порошку типу I.

Відзначені недоліки не впливають на обґрунтованість основних висновків і на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертація розкриває повністю значимість отриманих результатів, положень, що захищаються, та висновків. Аналіз літературних джерел, постановка задачі та шляхи її вирішення свідчать про добре володіння предметом роботи та про глибокі знання автора з головного напрямку дисертаційної роботи., що дозволило йому запропонувати адекватні моделі для інтерпретації отриманих експериментальних результатів.

Матеріал оригінальної частини дисертаційної роботи повністю відображений у 9 статтях у фахових виданнях, 6 статтях в непрофільних виданнях споріднених фахів, а також представлений у тезах міжнародних та вітчизняних конференцій.

Автореферат відповідає тексту дисертації.

Вважаю, що за актуальністю, науковим рівнем та об'ємом виконаних досліджень дисертаційна робота Бричевського Миколи Миколайовича "Утворення структури, механічна поведінка і киснево-іонна провідність кераміки на основі двоокису цирконію" повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, а сама вона безумовно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

доктор фіз.-мат. наук, професор

Н.О. Корсунська

Підпис Н.О. Корсунської затверджую:

Вчений секретар ІФН імені В.Є. Лашкарьова

НАН України,

доктор хім. наук, професор



В.М. Томашик