

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фіз.-мат. наук, доцента Попова О.Ю. на дисертаційну роботу Бричевського Миколи Миколайовича “Утворення структури, механічна поведінка і киснево-йонна провідність кераміки на основі двоокису цирконію”, представлену на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Бричевського Миколи Миколайовича присвячена актуальній проблемі фізики твердого тіла, а саме дослідженню впливу структурних характеристик на механічні та електрофізичні властивості твердих електролітів на основі керамічної системи $ZrO_2-CeO_2-Sc_2O_3$. Дана система володіє високою провідністю йонів кисню, що робить її перспективною для створення високоякісних керамічних паливних комірок, проте низькі механічні характеристики даних матеріалів спричиняють істотні незручності практичного використання відповідних пристроїв, тож розуміння взаємозв'язків між характеристиками шихти і методикою виготовлення матеріалів з одного боку, та міцністю отриманих керамік – з іншого є важливим кроком в напрямку створення керамічних паливних комірок нового покоління.

Тематика досліджень пов'язана з науковими розробками в Інституті проблем матеріалознавства НАН України а саме тем «Фізико-технологічні основи створення наноструктурних матеріалів для компонентів нового покоління твердооксидних перетворювачів енергії, оптимізації їхньої структури, способів виготовлення та з'єднання» (№ держреєстрації 0102U001259, 2001-2006); «Структурні основи створення матеріалів для цирконієво-керамічних паливних комірок» (№ держреєстрації 0106U002582, 2006-2009); «Розроблення та дослідження властивостей паливних комірок на основі окису цирконію, стабілізованого скандієм» (№ держреєстрації 0106U008077, 2006-2009); «Цирконієво-керамічна паливна комірка для швидкого запуску» (№ держреєстрації 0106U010537, 2006-2009); «Структурна оптимізація керамічних паливних комірок з урахуванням дифузії хімічних елементів під час їхнього виготовлення і роботи» (№ держреєстрації 0110U002345, 2010-2012); NATO за програмою “Science for Peace and Security” project № 980878 “Solid Oxide Fuel Cells for Energy Security” (2005-2008); INTAS project “Structure Optimization of SOFC Based on Scandia Doped Zirconia Ceramics for Space Application” (2007-2008); EU FP6 project №020089 “Demonstration of SOFC stack technology for operation at 600 °C” (2010-2012).

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів та списку використаних джерел. Робота викладена на 124 сторінках, містить 31 рисунок та 7 таблиць. Список використаної літератури містить 103 найменування.

Перший розділ «Структура та властивості твердих електролітів на основі двоокису цирконію для паливнокомірчаного застосування» являє собою літературний огляд, в межах якого зроблено аналіз наукової літератури щодо особливості паливно-комірчаної технології в цілому та технології керамічних паливних комірок зокрема. Висвітлено особливості механічних та електрофізичних властивостей матеріалів на основі двоокису цирконію легованого оксидами ітрію, церію та скандію. Показано, що двоокис цирконію, стабілізований у низькотемпературній кубічній фазі 10-мол. % окису скандію та 1-мол. % окису церію, є перспективним для застосування в якості твердого

електроліту в керамічних паливних комірках з огляду на тривалу стабільність його структури та властивостей за робочих умов.

В **другому** розділі надано інформацію щодо особливостей використаних вихідних порошків, методики виготовлення компактних керамік та дослідження структурних, механічних та електрофізичних характеристик одержаних зразків.

Третій розділ присвячений дослідженню характеристик вихідних порошків (дисперсності, наявності зерених агломератів, домішкового складу) трьох різних типів та впливу досліджених характеристик на кінетику ущільнення та структуру спечених матеріалів. Представлено дані щодо виготовлення декількох серій зразків із різною поруватістю та розміром зерна. Проведено ґрунтовний аналіз поверхонь руйнування одержаних керамік методами скануючої електронної мікроскопії.

Логічним продовженням одержаних результатів виглядає **четвертий розділ** дисертаційної роботи, в якому представлено дослідження впливу параметрів структури синтезованих оксидних систем на їхні механічні характеристики, проведено моделювання впливу температури спікання, поруватості та розміру зерна на міцність керамічного матеріалу. В межах розвиненої моделі, що являє собою поєднання емпіричного рівняння Бальшина для поруватості та співвідношення типу Холла-Петча, робиться спроба розділити два фактори впливу поруватості – ослаблення несучого перерізу зразка порожнинами та одночасне зниження міцності міжзерених границь – на механічні характеристики крихких тіл.

У **п'ятому розділі** розглянута залежність провідності синтезованої кераміки трьох різних типів від температури. Одержані експериментальні дані проаналізовано за допомогою рівняння Арреніуса та встановлено залежності енергетичних характеристик провідності від особливостей структури синтезованого матеріалу в різних температурних інтервалах.

Обґрунтованість теоретичної моделі для розрахунку впливу поруватості, розмірів зерен та температури спікання на міцність спечених матеріалів базується на використанні в якості вихідних положень відомих співвідношень Бальшина та Холла-Петча, а також істотною кількістю власних експериментальних даних, що можуть бути описані за допомогою розвиненої моделі.

Достовірність основних результатів та висновків роботи забезпечується наданням прозорих аналітичних викладок та застосуванням стандартних методів синтезу та дослідження експериментальних зразків.

Наукова новизна полягає головним чином в розробці феноменологічної моделі для розрахунку комбінованого впливу розміру зерна, температури синтезу та поруватості на міцність крихких спечених матеріалів. Новим та важливим результатом слід також вважати запропоновану в роботі методику визначення температури переходу до фінальної стадії спікання з аналізу зміни величин поруватості та розміру зерен спечених зразків.

Теоретична та практична цінність одержаних результатів полягає в можливості застосування розробленої методики визначення температури переходу до фінальної стадії спікання для оптимізації процесів виготовлення спечених матеріалів. Досліджена в роботі залежність структури синтезованої кераміки від розміру та форми зерен вихідних порошків, а також від наявності неосновних домішок є важливою для подальших досліджень фізичних механізмів

консолідації та структуроутворення під час спікання порошкових тіл. Вважаю, що представлена в роботі думка щодо розуміння поруватості не тільки як характеристики зменшення несучого перерізу зразка, але й як макроскопічного прояву недостатньої міцності міжзеренних границь є важливим кроком в напрямку розуміння фізики міцності порошкових матеріалів.

Таким чином, серед **основних наукових результатів**, одержаних в роботі, слід відмітити наступні:

1. Запропоновано аналітичну залежність міцності від структурних складових кераміки, яка в явному вигляді дозволяє відокремити вплив якості міжзеренних границь на міцність крихких матеріалів. Запропоновано параметр k_{γ} , який характеризує стан границь та залежить від температури спікання кераміки.

2. Розроблено методику оцінки температури переходу до третьої стадії ущільнення керамічного матеріалу.

3. Встановлено характер впливу структурних характеристик вихідних порошків та неосновних домішок на середній розмір зерна, поруватість, механічні та електрофізичні характеристики спечених матеріалів системи $ZrO_2-CeO_2-Sc_2O_3$.

4. Надано надзвичайно великий об'єм експериментальних даних щодо механічних та електрофізичних характеристик оксидної кераміки одного і того самого складу, який надає унікальну можливість аналізу впливу саме структури порошкового матеріалу на його характеристики.

Критичні зауваження:

1. Представлена в роботі теоретична залежність міцності керамічного матеріалу від його поруватості, розміру зерен та температури спікання носить суто феноменологічний характер, фактично без пояснення зв'язку між механізмами знеміцнення кераміки за рахунок того чи іншого фактору та математичним виразом впливу цього фактору на розрахунок величини міцності.

2. Відсутність вищевказаного зв'язку проілюстрована в самій дисертаційній роботі на рисунку 4.7, де представлено залежності коефіцієнту k_{γ} від температури спікання. З даного рисунку можна зробити висновок про те, що залежність вказаного коефіцієнту від температури носить близький до випадкового характер, навіть при дослідженні одного і того самого матеріалу.

3. Більш ніж поважна кількість наведених в роботі експериментальних даних щодо міцності досліджуваної оксидної кераміки одного і того самого складу дозволяє зробити висновок про те, що поруватість є не тільки (а може навіть і не стільки) самостійним чинником знеміцнення матеріалу, але й макроскопічним супутником великого кола мікроскопічних факторів (таких як, наприклад, якість міжзеренного контакту), вплив яких на міцність кераміки може перевищувати зменшення несучого перерізу зразка та концентрацію напружень біля порожнин. Цей висновок, однак, не був зроблений.

4. В тексті роботи зустрічаються деякі нековирності, на кшталт «вплив розміру ефективного розміру зерна» (сторінка 10, 5-й пункт новизни) або «Паливно-комірчане явище» (сторінка 14, назва пункту 1.1)

Слід зазначити, що наведені вище зауваження не повинні впливати на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Обсяг, новизна та глибина виконаних в роботі досліджень відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 27 липня 2013 року, щодо кандидатських дисертацій, а її автор, безсумнівно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Автореферат відображає зміст дисертації і статей, які були опубліковані автором.

Офіційний опонент:

Доцент кафедри фізики металів фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор фіз.-мат. наук



О.Ю. Попов

Підпис Попова О.Ю. засвідчую

Декан фізичного факультету,
доктор фіз.-мат. наук, професор



М.В. Макарець