

Голові разової спеціалізованої вченої
ради Інституту монокристалів
Національної академії наук України

доктору технічних наук, старшій науковій
співробітниці відділу нелінійно-оптичних
кристалів Інституту монокристалів
Національної академії наук України
БЕЗКРОВНІЙ Ользі Миколаївні

ВІДГУК

офіційного опонента

Саввової Оксани Вікторівни

на дисертаційну роботу Черноморець Дарії Григорівни

**«Процеси формування мікроструктури, фазового складу та оптичних
властивостей ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 »,**
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Актуальність теми

Пріоритетність розробки нових матеріалів функціонального призначення пов'язана з цільовими задачами щодо впровадження інноваційних технологій виробництва високотехнологічних матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій для розвитку науки та техніки в умовах сталого розвитку держави. Особливу наукову та практичну цінність має розробка високощільної ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 з оптимальними структурно-морфологічними властивостями для застосування в якості вікон технологічних апаратів, що працюють в агресивних умовах експлуатації. Проте, створення прозорої кераміки на основі Y_2O_3 є складною технологічною задачею,

рішення якої вимагає оптимізації фізико-технічних параметрів процесу на кожному етапі. Вирішення цієї складної задачі може бути спрямовано на вибір та оптимізацію інноваційних методів компактування та спікання прозорої кераміки за відносно низької температури зі значенням оптичного пропускання кераміки ~80%.

Таким чином, комплексний підхід до синтезу ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 , що включає структурний дизайн нанопорошків, забезпечення седиментаційної стабільності суспензій та паст, придатних для формування колоїдними методами, а також керування траєкторією ущільнення за відносно низьких температур спікання є актуальною науково-технічною задачею.

У дисертаційній роботі поставлена науково-прикладна задача, яка спрямована на визначення особливостей процесів синтезу ІЧ-прозорої кераміки на основі оксиду ітрію методом реакційного вакуумного спікання, встановлення впливу морфологічних характеристик вихідних порошків і концентрації домішки ZrO_2 , що сприяє спіканню, на оптичні та механічні властивості отриманої кераміки; визначення особливостей формування водних суспензій та їхніх реологічних характеристик для отримання прозорої кераміки Y_2O_3 методом шлікерного лиття і 3D друку методом робокастингу.

Тема пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт Інституту монокристалів НАН України. Здобувачка брала активну участь у виконанні відомчої тематики Відділення матеріалознавства НАН України:

1) «Розробка нового покоління лазерної кераміки $YAG:Nd$ для потужних лазерних джерел спеціального призначення» (шифр «Масштаб») (2020-2021 рр., номер держреєстрації 0120U101755);

2) «Розвиток технології поверхнево активованого дифузійного зварювання для створення оптичних елементів складної архітектури з кераміки і кристалів тугоплавких сполук» (шифр «Масштаб-2») (2022-2024 рр., номер держреєстрації 0122U001500);

Цінним науковим та практичним надбанням є участь здобувачки у Міжнародному гранті JECS Trust Mobility “Process optimization of the production of transparent Y_2O_3 from commercially available powders” (Contract No. 2021293, 2022

р.) результати якого представлені у Додатку Б.

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

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Черноморець Д.Г., в достатній мірі обґрунтовані як з наукового, так і з прикладного аспектів. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, є достатньо високою та базується на аналізі наукової та патентної літератури за даною проблемою, обґрунтуванні мети й задач дослідження, зіставленні та критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників, забезпечується застосуванням сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх взаємоузгодженістю й відповідністю відомим даним. Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджується використанням результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів досліджень забезпечена застосуванням інноваційних методів синтезу прозорої кераміки, результатами відповідних експериментальних досліджень, використанням сучасних приладів та устаткування, що використовуються в наукових дослідженнях в галузі матеріалознавства, наноматеріалів та нанотехнологій.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

– розроблено комплексний методологічний підхід щодо до синтезу ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 , який включає: структурний дизайн нанопорошків шляхом забезпечення седиментаційної стабільності суспензій та паст, придатних для формування колоїдними методами; керування траєкторією ущільнення за

відносно низьких температур спікання;

- встановлено механізм зміни ґратки монофазного твердого розчину заміщення $Y_2O_3:Zr$ (0–15 мол.%), який знижується з концентрацією легуючої домішки внаслідок формування точкових дефектів, що компенсуються вакансіями ітрію.

- встановлено, що допущення оксиду ітрію ZrO_2 призводить до виникнення деформації кристалічної ґратки, яка перешкоджає пластичній течії в об'ємі зерна сприяє збільшенню значень мікротвердості від 8,3 до 10,3 ГПа для кераміки Y_2O_3 , допованої 3 мол.% ZrO_2 та 15 мол.%, відповідно.

- встановлено, що забезпечення реологічних властивостей шлікерів з використанням нанорозмірних порошків (1,5 мас.% Dolapix CE64, 30 мас.% твердої речовини) та паст (78/1,5/8/5 мас.% твердої речовини, Dolapix CE64, Pluronic F127 та етиленгліколю), які характеризуються псевдопластичною поведінкою, високою в'язкістю та в'язкопружними властивостями з $G' > G''$ визначає їх здатність до бездефектного формування шлікерного лиття та здатність до друку.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Значимість отриманих результатів для матеріалознавства та нанотехнологій полягає у створенні нового типу прозорої кераміки шляхом дослідження структурно-морфологічних характеристик нанорозмірних порошків оксиду ітрію на мікроструктуру, оптичні властивості та механічні характеристики.

Результати дисертаційної роботи мають важливе значення для розвитку технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів, а також будівельних матеріалів, зокрема у таких аспектах:

- для технології керамічних матеріалів отримала подальший розвиток технологія прозорої кераміки методом шлікерного лиття;

- вперше методом 3D друку водних суспензій нанопорошку з наступним вакуумним спіканням отримано ІЧ-прозору кераміку Y_2O_3 ($T=43\%$ при 3–5 мкм).

Практична значимість виконаної дисертаційної роботи полягає у вирішенні ряду актуальних завдань України, які формують комплексне інтегроване рішення для сталого розвитку інноваційних технологій функціональних матеріалів нового покоління шляхом застосуванням інноваційних підходів компактування та спікання при створенні нового типу високолегованої ІЧ-прозору кераміку $Y_2O_3:Zr$ з оптимальною концентрацією домішки ZrO_2 15 мол.%, за температури реакційного спікання $T=1735\text{ }^{\circ}C$ зі значенням оптичного пропускання кераміки товщиною 2 мм складає $\sim 80\%$ на довжині хвилі 5 мкм, які полягають у:

- впровадженні оптимальних режимів отримання порошків оксиду ітрію в розмірно обмеженому стані методом високоенергетичного помелу;
- реалізації енергоощадної кераміки Y_2O_3 методом реакційного вакуумного спікання за низької температури.

Практична значимість результатів роботи підтверджується участю здобувачки у 2-х науково-дослідних темах відомчої тематики Відділення матеріалознавства НАН України та Міжнародному гранті JECS Trust Mobility “Process optimization of the production of transparent Y_2O_3 from commercially available powders” (Contract No. 2021293, 2022 p.) про що в дисертації є відповідні довідка та акти впровадження.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Результати досліджень опубліковані у 9 наукових працях; із них 3 статті у міжнародних фахових наукових журналах другого квартилю, 1 стаття у фаховому науковому журналі з квартилем чотири, та 5 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та українських наукових конференцій.

Участь здобувачки у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. № 44.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Черноморець Дарії Григорівни складається з анотацій, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показана її наукова і практична цінність, сформульовані мета і задачі дослідження, які необхідно вирішити для її досягнення, описано зв'язок дисертації з науковими планами та темами, приведена апробація дисертаційної роботи та інформація про авторський внесок здобувача в публікації.

В першому розділі комплексно розглянуто фізико-технологічних аспектів синтезу, вивчено процеси одержання нанопорошків оксиду ітрію методом високоенергетичного помелу, їх ущільнення, а також шляхи оптимізації мікроструктури з урахуванням її впливу на механічні й оптичні характеристики кераміки в ІЧ діапазоні. Описано принципи формування прозорості кераміки колоїдними методами компактування: шлікерним литтям та 3D друком (робокастингом), сформульовано актуальність комплексного підходу до синтезу прозорості кераміки Y_2O_3 та визначено основні напрямки досліджень дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено опис методик отримання порошків Y_2O_3 та виготовлення зразків ІЧ-прозорості кераміки методом реакційного спікання порошкових компактів у вакуумі. Описано методики приготування шлікерів та паст Y_2O_3 для формування кераміки методами шлікерного лиття та 3D друку, відповідно, та досліджень їх реологічних властивостей. Описано методи дослідження вихідних порошків, а також мікроструктури та фазового складу отриманих керамік та методи характеристики мікротвердості синтезованих керамік та їх оптичних властивостей.

В третьому розділі досліджено вплив структурно-морфологічних характеристик вихідних комерційних порошків на мікроструктуру й оптичні властивості кераміки Y_2O_3 , отриманої методом вакуумного спікання з коефіцієнтом лінійного оптичного пропускання 78,3 % на довжині хвилі 1100 нм. Визначено режими високоенергетичного помелу вихідних порошків (300 об/хв

впродовж 1 години), що забезпечило отримання однорідного нанорозмірного порошку Y_2O_3 з найвищою активністю до спікання, $d_{50} \sim 480$ нм й питомою площею поверхні $21,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

В четвертому розділі наведені дослідження впливу 0-15 мол.% ZrO_2 , як домішки, яка сприяє спіканню, на структурно-фазовий стан, механічні та оптичні властивості кераміки Y_2O_3 , отриманої за низької температури $T=1735^\circ\text{C}$ методом вакуумного спікання. Встановлено, що кераміка оксиду ітрію, допована 15 мол.% ZrO_2 , характеризується найвищими значеннями мікротвердості та лінійного оптичного пропускання серед досліджуваних зразків: 10,3 ГПа і 80,4% на довжині хвилі 1319 нм, відповідно.

В п'ятому розділі досліджено особливості формування водних суспензій на основі нанорозмірного порошку Y_2O_3 для компактування кераміки методами шлікерного лиття та 3D друку. Встановлено оптимальний склад пасти для друку, який становить 78/1,5/8/5 мас.% твердої речовини, Dolapix CE64, Pluronic F127 та етиленгліколю, відповідно.

Висновки до розділів за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 123 найменувань досить повний та включає вітчизняні та зарубіжні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено. Коефіцієнт подібності тексту КП1 згідно з протоколом антиплагіатної перевірки дисертації на платформі StrikePlagiarism, становить 5,81 %.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

- В розділі 4 досліджувалася ІЧ-прозора кераміка Y_2O_3 , допована 3–15 мол.% ZrO_2 . Чи можна стверджувати, що 15 мол.% – оптимальна концентрація домішки, якщо більш високі концентрації не були досліджені?
- В розділі 5 отримана кераміка Y_2O_3 характеризується коефіцієнтом лінійного оптичного пропускання 43%. Чи можна вважати таку кераміку прозорою?
- Як взаємодія полімерних оболонок наночастинок Y_2O_3 впливає на реологічну поведінку шлікерів при високих концентраціях твердої фази або дисперсанту?
- Чим пояснюється перехід шлікера від ньютонівської до псевдопластичної рідини при зміні складу суспензії?
- Проаналізуйте практичне застосування розробленої ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 за методами компактування кераміки: шлікерне лиття і 3D друк методом робокастинг та переваги перед іншими відомими методами компактування.
- Охарактеризуйте можливість масштабування розробленої ІЧ-прозорої кераміки, у тому числі, з урахуванням вартості обладнання та технологічності процесу.
- Чому підвищення концентрації ZrO_2 суттєво не впливає на структурно-фазовий стан кераміки, проте сприяє збільшенню значень мікротвердості від 8,3 до 10,3 ГПа для кераміки Y_2O_3 , допованої 3 мол.% ZrO_2 та 15 мол.%? Проаналізуйте роль комплексонів у вказаному процесі.
- У матеріалах дисертації є неточність застосування термінології: наприклад, Синтез порошків Y_2O_3 методом високоенергетичного помелу, бажано замінити на одержання порошків Y_2O_3 методом високоенергетичного помелу.

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною та має високу наукову цінність та практичну значимість.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Черноморець Дарії Григорівни «Процеси формування мікроструктури, фазового складу та оптичних властивостей ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 », за своїм змістом відповідає спеціальності 132 «Матеріалознавство». Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу, яка полягає у дослідженні процесів формування ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 у взаємозв'язку з її оптичними властивостями та механічними характеристиками.

Подана дисертаційна робота «Процеси формування мікроструктури, фазового складу та оптичних властивостей ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 » Черноморець Д. Г. відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. № 44, а здобувачка Черноморець Дарія Григорівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Офіційний опонент

Завідувач кафедри хімії та інтегрованих
технологій Харківського університету
міського господарства ім. О.М. Бекетова



Оксана САВБОВА

Підпис засвідчую:

Начальник відділу кадрів
ХНУМГ ім. О.М. Бекетова




Оксана РОМАНЕНКО