

## Рецензія

рецензента, к.т.н., доцента Лаврової І.О.

на дисертаційну роботу Білогубкіної Карини Володимирівни  
«Керамічні матеріали радіотехнічного призначення на основі системи  
 $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ »,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 161-Хімічні технології та інженерія

### 1. Актуальність теми та зв'язок з науковими планами і програмами

Сьогодні актуальність поліпшення функціональних властивостей та розширення робочого діапазону температур радіопрозорих матеріалів (РПМ) для аерокосмічної та військової техніки є надзвичайно високою. Ці матеріали повинні не тільки пропускати електромагнітні радіохвилі, але й забезпечувати необхідні експлуатаційні властивості при відносно низькій вартості виробництва. Сучасна розробка керамічних РПМ та енергоощадних технологій їх виробництва є важливою задачею в галузі матеріалознавства, що привертає значну увагу науковців по всьому світу.

Тому тема дисертаційної роботи є своєчасною та досить актуальною для сучасного матеріалознавства, бо теоретичні та експериментальні дослідження, які представлені в роботі, орієнтовані на встановлення фізико-хімічних закономірностей формування, властивостей, фазового складу і структури радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та технологічних параметрів формування носового обтічника шляхом шлікерного лиття з непластичного шлікеру.

### 2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в межах фундаментальних та прикладних

держбюджетних НДР МОН України: «Розробка теоретичних і технологічних основ виробництва радіопрозорі кераміки на основі системи  $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для об'єктів ракетно-космічної техніки» (№ ДР 0122U00131) та «Підвищення корозійної стійкості та довговічності високотемпературної радіо прозорі кераміки для об'єктів авіаційної та ракетно-космічної техніки» (№ ДР 0120U001004), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

### **3. Аналіз змісту дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації**

Дисертація представляє собою завершену науково-дослідну роботу, яка включає анотацію, зміст, перелік позначень та символів, скорочення, п'ять розділів, висновки до розділів і загальні висновки, список використаних джерел та додатки.

Дисертаційна робота спрямована на розробку рецептурно-технологічних параметрів отримання радіопрозорі цельзіан-віллемітової кераміки із заданими радіотехнічними властивостями на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

*Об'єкт дослідження* – створення керамічних матеріалів з комплексом заданих електрофізичних властивостей та спроможністю максимального пропускання електромагнітних хвиль у радіочастотному діапазоні.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності формування, властивості, фазовий склад і структура радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та технологічні параметри формування носового обтічника шляхом шлікерного лиття з непластичного шлікеру.

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – створення технології виготовлення конструкційних елементів для захисту зовнішнього антенного обладнання літаків і ракет від дії руйнуючих факторів, вікон антенно-хвильоводних систем сучасної радіокерованої техніки з

використанням розроблених радіопрозорих керамічних матеріалів, які мають комплекс заданих функціональних та високих експлуатаційних властивостей.

У *вступі* обґрунтована актуальність задач дослідження, показано зв'язок роботи з науковими темами, сформульована мета та основні задачі, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, окреслений особистий внесок здобувача у 3 дослідження, а також наводиться інформація про апробацію результатів та публікацію матеріалів дисертації. Також зазначено відомості про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

В *першому розділі* Проаналізовано переваги та недоліки сучасних радіопрозорих матеріалів з точки зору використання у виробництві антенних обтічників. Надано характеристику властивостей сучасних радіопрозорих керамічних матеріалів. Визначено основні критерії для розробки радіопрозорої кераміки з урахуванням взаємозв'язку діелектричних характеристик з фазовим складом та структурою матеріалу, а також морфологією кристалічних фаз. Окреслені напрями подальших досліджень в царині розробки будови шлікеру та оптимізації процесу його виготовлення.

Сформульовано завдання досліджень, спрямованих на створення радіопрозорого керамічного матеріалу, що можна отримати при знижених температурах випалу, який має бути придатним для виготовлення захисних елементів радіотехнічних систем авіаційних об'єктів, що входять до складу озброєння літаків та керованих ракет для зенітно-ракетних комплексів.

У *другому розділі* охарактеризовано необхідний і достатній набір інструментальних, переважно, стандартизованих методів досліджень, сировини і матеріалів, а також методів отримання зразків.

Аналіз будови багатокомпонентних оксидних систем здійснювали із залученням: геометро-топологічного, термодинамічного і фізико-хімічного методів. Характеристики спікання отриманої кераміки визначали за методиками згідно ISO10545-3:2018. Фізико-механічні властивості зразків кераміки визначали за методами, регламентованими ISO14704:2006 та ДСТУ 3716-98. Вимірювання твердості керамічних матеріалів проводили за методом

Роквелла. Дослідження реологічних властивостей керамічних шлікерів та властивостей напівфабрикатів здійснювали піпетковим методом. Діелектричні властивості отриманих матеріалів визначали згідно методик, регламентованих стандартом.

У *третьому розділі* проведено дослідження субсолідусної структури системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , розраховані геометро-топологічні характеристики фаз та елементарних тетраедрів, побудовано топологічний граф їх взаємодії та розраховано температури та склади евтектик. Для модельних оксидних композицій, які належать полям кристалізації цільових фаз, проведено прогнозну оцінку фазового складу продуктів синтезу. Визначено відповідні фазові зміни та динаміку накопичення розплаву при нагріванні матеріалів в температурному інтервалі 1100 – 1350 °С. На основі отриманих даних здійснено проектування хімічних і шихтових складів мас для одержання цельзіан-віллемітової кераміки за зниженої температури синтезу. З використанням термодинамічного методу розраховано залежності температурно-кінетичних характеристик накопичення розплаву та визначено його об'єм в інтервалі 1100 – 1350 °С, а також запропоновано шихтові склади для отримання кераміки, яка відповідає вимогам до робочих матеріалів в радіочастотному діапазоні.

В *четвертому розділі* обґрунтовано вибір базової оксидної композиції, розроблено шихтові склади керамічних мас з використанням альтернативних глиноземвмісних матеріалів (металургійного глинозему Г-00, мікронізованого глинозему СТ3000 SDP і гідроксиду алюмінію ГД00). Доведена можливість одностадійного синтезу цільових фаз за температури 1150°С та визначено вплив альтернативної глиноземвмісної сировини на фазовий склад та властивості продуктів синтезу. Також визначено вплив добавок інтенсифікаторів фазоутворення (2 мас. %  $\text{Li}_2\text{O}$  і 1 мас.% евтектичної композиції  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2$ ) властивості та структурно-фазові особливості зразків кераміки та зроблено висновки щодо їх використання. Для регулювання

реологічних властивостей цельзіан-віллемітової кераміки досліджено вплив розріджуючої та адгезуючої добавок.

В *п'ятому розділі* надано рекомендації щодо використання розроблених рецептур цельзан-віллемітової кераміки і технологічних рішень при виготовленні носових обтічників. Запропоновано технологічну схему виробництва, яка передбачає одно стадійний синтез цільових сполук кераміки з двогодинною експозицією за температури 1150 °С, формування виробів методом лиття шлікерів в гіпсові форми, а також випал готових виробів за температури 1200 °С.

*Висновки* сформульовано чітко, вони повною мірою висвітлюють отримані результати та відповідають поставленим завданням дослідження. За своїм рівнем висновки повністю відповідають вимогам, які висуваються до результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

*Список використаних джерел* повністю охоплює предметну галузь та відображає опрацювання автором значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних джерел науково-технічної інформації.

*Додатки* до роботи містять перелік публікацій здобувача, авти випробувань розробок та впровадження наукових результатів роботи у навчальний процес.

#### **4. Наукова новизна отриманих результатів**

До найбільш суттєвих та науково нових результатів дисертаційної роботи, на мою думку, можна віднести наступні:

1. розраховано субсолідусну будову системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , яка охоплює області існування фаз  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ; розраховані геометро-топологічні характеристики елементарних тетраєдрів (об'єми, ступінь асиметрії), побудовано топологічний граф взаємозв'язку, розраховані температури та склади евтектик;
2. визначено фазовий склад продуктів синтезу оксидних композицій, що належать полям кристалізації цельзіан, віллеміту і ганіту, та

проаналізована динаміка накопичення розплаву в інтервалі температур 1100 – 1350°C, що дозволило визначити умови одночасного низькотемпературного синтезу цільових фаз;

3. теоретично обґрунтовано умови отримання хімічно стійкої гетерофазної кераміки на основі термодинамічного аналізу взаємодії цільових і супутніх фаз з агресивними хімічними реагентами. Встановлено, що для одержання гетерофазної кераміки з високою лугостійкістю слід обирати склади, які забезпечують формування фаз  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Натомість фазовий склад, що містить  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  забезпечує підвищення кислотостійкості керамічних матеріалів;

4. визначено позитивний вплив добавки 2 мас. %  $\text{Li}_2\text{O}$  (понад 100 %) на суху речовину) на фазовий склад та діелектричні характеристики розробленої кераміки, який полягає у формуванні цільових фаз ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) в умовах одностадійного синтезу при зниженій температурі (1150°C) за рахунок утворення розплаву, у виключенні проміжних і залишкових фаз кварцу та алюмінату барію, а також в утворенні супутньої фази  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , що сприяє підвищенню механічної міцності і термостійкості гетерофазної кераміки;

5. на основі дослідження реологічних властивостей непластичних шлікерів цельзіан-віллемітової кераміки визначено склад комплексної добавки: 0,38 мас. % Dolapix PC67 та 0,7 мас. % ПВС 1788 (понад 100 % на суху речовину), використання якої забезпечує оптимальні параметри шлікерного лиття (вологість шлікеру 30 %, текучість  $\tau_1 = 9\div 11$  с, швидкість набору маси  $6\div 7$  г/хв) та забезпечує підвищену міцність відливки ( $\sigma_{зг} = 6,0\text{--}6,5$  МПа) при виготовленні головних обтічників.

### **5. Достовірність отриманих результатів та висновків**

Достовірність отриманих результатів забезпечується коректною постановкою задачі, мети та завдань дисертаційного дослідження, які розв'язуються послідовно та аргументовано. Достовірність наукових положень

базується на основних принципах фізичної хімії, термодинаміки та хімічної технології силікатів та підтверджується багатьма експериментальними дослідженнями, проведеними з використанням сучасного лабораторного обладнання та стандартизованих методів досліджень.

## **6. Практична цінність отриманих результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання**

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

1. Створено на основі системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  керамічних РПМ для виготовлення радіопрозорих захисних елементів антенного обладнання радіокерованої авіаційної і ракетної техніки (носових обтічників, радіопрозорих вікон антенно-хвильоводних систем, а також трактів НВЧ).
2. Розроблено рецептурно-технологічні параметри отримання радіопрозоної цельзіан-віллемітової кераміки, яка за комплексом 11 функціональних і експлуатаційних властивостей відповідає вимогам ДСТУ 2267-93 до технічної кераміки групи 400 та характеризується наступними властивостями: діелектрична проникність  $\epsilon = 2,41-2,85$ , тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta = 0,0024-0,0075$ , водопоглинання  $W = 0-1,47\%$ , межа міцності при згині  $152 - 170$  МПа, термостійкість  $\Delta t = 225-250$  °С, максимальна температура експлуатації  $1150$  °С.
3. Отримані керамічні РПМ пройшли успішні випробування на науково-виробничому підприємстві ТОВ «Радіонікс» (Додаток Б), за результатами яких встановлена їх придатність для виготовлення елементів захисту радіоелектронної апаратури, яка працює у діапазоні частот при  $26 - 37,5$  ГГц.
4. Реалізація резервів енергоощадження в технології керамічних РПМ відбувається за рахунок одностадійного синтезу цільових фаз, а також зниження температури синтезу ( $1150^\circ\text{C}$ ) і випалу виробів  $1200^\circ\text{C}$ . Такі можливості забезпечують більш ефективне виробництво з цельзіан-

- віллемітової кераміки захисних елементів зовнішнього антенного обладнання в масштабах, необхідних для промислового використання.
5. Опрацьовано технологічні параметри формоутворення та консолідації виробів складної конфігурації з використанням розробленої рецептури керамічних мас.
  6. За результатами дисертаційної роботи надані рекомендації щодо впровадження розробок у виробництво радіопрозорих вікон для антенно-хвильоводних систем, а також трактів НВЧ, що їх обслуговують.
  7. Теоретичні та практичні результати, отримані під час проведення дисертаційних досліджень, впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХП".

#### **7. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень і результатів в опублікованих працях**

Дисертаційна робота має логічну структуру. Основні висновки повністю відповідають поставленим завданням дослідження та природно витікають з отриманих результатів дослідження.

Проведено перевірку дисертації на наявність академічного плагіату, отримані результати свідчать про високу індивідуальність дисертаційної роботи. Використання результатів, отриманих іншими науковцями супроводжується посиланнями на відповідні джерела.

Всі основні положення та найбільш важливі наукові результати дисертації, опубліковані в необхідному обсязі у фахових наукових виданнях України та закордонних періодичних виданнях, пройшли відповідну апробацію на міжнародних науково-практичних конференціях.

За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, в тому числі: 1 стаття опублікована в журналах, що включені до наукометричної бази Web of Science, 4 статті, що входять до фахових видань України категорії «Б», а також

розділ у 1 колективній монографії та 5 тез та текстів доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

### **8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи**

1. Як відомо, з підвищенням температури показники діелектричних характеристик матеріалів як правило, погіршуються. Дисертантом одержані дані щодо рівня електродинамічних характеристик лише за нормальних умов. Доцільним було б визначення впливу температури на ці властивості отриманих матеріалів, оскільки це є важливим фактором їх функціональної придатності.

2. Бажано було б більш детально висвітлити механізм дії добавки  $\text{Li}_2\text{O}$ , яка згідно отриманих даних інтенсифікує утворення цільових фаз та сприяє ущільненню керамічного матеріалу.

3. В роботі представлені SEM-знімки отриманих керамічних матеріалів, які авторка роботи влучно використовує для пояснення впливу досліджених нею добавок інтенсифікаторів фазоутворення на структурно-фазові особливості цельзіан-віллемітової кераміки. Втім, на мій погляд, слід було б більш детально проаналізувати ці дані у взаємозв'язку з властивостями отриманих матеріалів.

4. Проведений в роботі порівняльний аналіз технічних і технологічних характеристик розроблених матеріалів та існуючих аналогів (табл. 5.1) доцільно було б доповнити розрахунком економічної ефективності розробки, щоб більш ґрунтовно говорити про переваги цельзіан-віллемітової кераміки.

7. Надаючи рекомендації щодо використання розробленого радіопрозорого керамічного матеріалу слід конкретизувати існуючі обмеження, якщо такі є, та більш чітко окреслювати види виробів, для виготовлення яких його використання є більш доцільним.

Втім зазначені недоліки а зауваження не є суттєвими, істотно не впливають на зміст дисертаційної роботи та не знижують її наукової та практичної цінності.

## 9. Висновки

Представлена дисертація є довершеною науково-дослідною роботою, яка містить нові обґрунтовані результати. У дисертації розв'язано актуальну науково-прикладну задачу, яка має важливе значення для галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія». Тема і зміст дисертації повною мірою відповідають спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

З огляду на актуальність теми дисертації, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх новизну та практичну цінність, повноту викладення матеріалу в наукових публікаціях, відсутність порушень академічної доброчесності, вважаю, що дисертація здобувача Білогубкіної Карини Володимирівни «Керамічні матеріали радіотехнічного призначення на основі системи  $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ » за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», повністю відповідає вимогам пп. 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», від 12.01.2022 р. № 44 та «Вимогам до оформлення дисертацій», затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор, Білогубкіна Карина Володимирівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент –  
заступник директора  
ННІ Хімічних технологій та інженерії  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»,  
кандидат технічних наук, доцент



Інна ЛАВРОВА

Підпис *Інна Лаврова*  
ЗАСВІДЧУЮ:  
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР  
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"  
23.04.24 р.

ЗАЙЦЕВ Ю. І.