

ВІДГУК

опонента Голеуса Віктора Івановича
на дисертаційну роботу Кривобока Руслана Вікторовича
«Теоретичні основи технології керамічних матеріалів
на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ для авіакосмічної техніки»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

1. Актуальність теми дисертації. Розвиток науки, техніки і промисловості вимагає створення нових та вдосконалення існуючих функціональних матеріалів, в тому числі електротехнічної кераміки різного призначення. Це підтверджується зростанням обсягу світового ринку електротехнічної кераміки, що зараз оцінюється в десятки мільярдів доларів США, а основна частина її використання припадає на країни з високорозвиненими економіками. На сьогодні в Україні, особливо враховуючи нагальні потреби оборонного комплексу країни, найбільш затребуваною є електротехнічна кераміка, головними властивостями якої є радіопрозорість в надвисокочастотному діапазоні електромагнітного випромінювання. Саме неорганічні радіопрозорі матеріали, на відміну від органічних, відрізняються термостійкістю і стабільністю електрофізичних характеристик, проте більшість з них не задовольняє вимоги до конкретних виробів за сукупністю експлуатаційних властивостей, необхідних для тривалої та ефективної їх роботи.

З точки зору забезпечення комплексу необхідних експлуатаційних характеристик радіопрозорих матеріалів на особливу увагу заслуговують керамічні матеріали, отримані шляхом твердофазового синтезу ультрадисперсних кристалічних фаз. До них відносяться безкиснева нітрид-силіцієва кераміка, а також такі види оксидної кераміки, як кварцова і цирконієва. Проте, технології цих видів електротехнічних матеріалів є складними, багатостадійними і високовартісними, потребують сировини високого ступеня чистоти, що обмежує їх застосування у сфері виробництва матеріалів для об'єктів ракетно-космічної техніки.

Таким чином, науково-практична проблема розробки концепції та технології

керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки з комплексом покращених і стабільних електрофізичних, електродинамічних та експлуатаційних властивостей на основі алюмосилікатних оксидних систем без сумніву є актуальною та визначила напрямок дисертаційної роботи здобувача.

Актуальність роботи, обґрунтованість вибору напряму досліджень та постановки їх основних завдань підтверджується зв'язком дисертаційної роботи з держбюджетними темами, що виконувались починаючи з 2011 року. Здобувач був відповідальним виконавцем 7-ми, а також виконавцем 4-х фундаментальних та прикладних науково-дослідних робіт, які виконувалися в напрямку дисертаційної роботи здобувача на замовлення Міністерства освіти і науки України

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації. Дисертаційна робота Кривобока Р.В. виконана на високому науковому рівні з широким використанням теоретичного апарату фізичної хімії силікатів, причому теоретичні положення гармонійно поєднуються з експериментальними даними. Обґрунтованість наукових результатів і висновків не викликає сумніву, оскільки при проведенні досліджень здобувачем використані стандартні методи експериментальних досліджень, сучасні прилади і сертифіковане лабораторне обладнання. Сформульовані в дисертаційній роботі висновки повністю відповідають задачам досліджень та відображають основні наукові положення та закономірності, отримані дисертантом. Висновки не суперечать положенням фізичної хімії силікатів і підкріплені експериментальними дослідженнями, що демонструють відтворюваність результатів.

3. Достовірність результатів досліджень. В дисертації використано комплекс взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу, зокрема диференційно-термічний, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний аналізи, які дозволили ретельно дослідити фазо- та структуроутворення в матеріалах, що їх отримують на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$, де $RO - SrO, BaO, ZnO$, та встановити механізм формування цільових фаз. Відтворюваність одержаних експериментальних даних та їх узгодженість з результатами теоретичних досліджень дозволяє зробити висновок про їх достовірність. Про достовірність висновків дисертаційної роботи також

підтверджується актами дослідно-промислових випробувань розроблених матеріалів на провідних галузевих підприємствах України (ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля», ДНВП «Кварцит» та ТОВ «Радіонікс»), апробацією результатів досліджень на міжнародних науково-технічних конференціях та їх публікацією у відкритому друці.

4. Наукова новизна результатів дисертаційної роботи. Здобувачем вперше отримані наступні основні наукові результати:

- запропонована концепція одержання функціональних керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки, яка полягає у контрольованому синтезі цільових кристалічних фаз заданих розмірів кристалів при їх раціональному співвідношенні у монофазній і гетерофазній кераміці;

- теоретично обґрунтована технологія радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій, які забезпечують формування славсоніту, цельзіану і віллеміту та їх комбінацій, що базується на термодинамічно вигідному співіснуванні фаз у субсолідусній області будови багатокомпонентної системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂;

- з урахуванням стабільних фаз в температурному інтервалі 300...1700 К вивчена будова систем SrO–BaO–Al₂O₃, SrO–ZnO–Al₂O₃, SrO–BaO–Al₂O₃–SiO₂, SrO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂ і виявлені термодинамічно стабільні комбінації фаз, на основі яких можливе отримання радіопрозрадної кераміки славсонітового, цельзіанового і віллемітового складів; розрахунковим шляхом отримані термодинамічні константи окремих потрібних алюмосилікатів, що входять до складу системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂;

- встановлені шляхи утворення та температурні області існування цільових кристалічних фаз: славсоніту і цельзіану стехіометричних складів, твердого розчину «цельзіан-славсоніт» в монофазній кераміці та комплексу фаз славсоніту та віллеміту в гетерофазній кераміці; визначені умови, за яких можливий максимальний вихід цільових фаз при отриманні продуктів синтезу;

- визначено вид і кількість малих добавок для забезпечення низькотемпературного синтезу цільових кристалічних фаз, роль яких полягає в

утворенні евтектичних розплавів з компонентами шихти. Доведена ефективність дії евтектичної добавки $\text{SnO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ і калішпату KAlSi_3O_8 як інтенсифікаторів процесів структуро- та фазоутворення при отриманні відповідно славсонітової, цельзіанової і славсоніт-віллемітової кераміки. Експериментально підтверджено можливість використання розроблених керамічних матеріалів із стабільно низькими показниками діелектричних характеристик ($\varepsilon = 4,4 \dots 5,7$; $\text{tg}\delta = 0,005 \dots 0,013$) як радіопрозорих матеріалів в діапазоні частот 26,0...37,5 ГГц;

- на основі проведеної прогнозової оцінки хімічної стійкості кераміки цельзіанового, славсонітового та цельзіан-славсонітового складів шляхом термодинамічного аналізу реакцій взаємодії цельзіану та славсоніту з кислотними (H_2SO_4 , HCl) та лужними (NaOH , Na_2CO_3) реагентами встановлено, що цільові кристалічні фази виявляють високу хімічну стійкість до дії стандартних лужних розчинів (99,92...99,98 %). По відношенню до стандартних розчинів кислотних розчинів стійкість керамічних проб змінюється в інтервалі 98,24...99,58 %. Зразки складів РПК-Ц, РПК-С, РПК-ЦС продемонстрували високі показники водостійкості (близько 100 %) відносно до морської води;

- за результатами аналізу параметрів газодинаміки та напружено-деформованого стану складнопрофільних виробів з радіопрозорі кераміки визначено, що максимальні переміщення точки конструкції (як характеристики жорсткості конструкції) є прийнятними відносно заданих параметрів складнопрофільних радіопрозорих виробів і не перевищують 0,3 мм для поверхневого нагріву і 0,4 мм для об'ємного нагріву. Максимальні напруги є меншими, ніж значення межі міцності при згині досліджених серій керамічних зразків. Визначено, що мінімальний коефіцієнт запасу міцності є більшим для однофазних керамічних матеріалів і становить 8,86 та 6,90 для славсоніту та цельзіану відповідно. Доведено, що складнопрофільні радіопрозорі вироби, виготовлені із зазначеної кераміки, зберігатимуть свою цілісність в жорстких умовах експлуатації;

Здобувачем удосконалена двостадійна технологія радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи $\text{RO} (\text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та

опрацьовані технологічні параметри отримання синтетичного напівфабрикату, температурно-часові умови низькотемпературного синтезу цільових фаз, вид і кількість інтенсифікаторів фазоутворення, що у сукупності дозволило отримати матеріали із заданими електрофізичними, електродинамічними та фізико-механічними властивостями, які у порівнянні з наявними розробками мають підвищену здатність зберігати цілісність матеріалу та забезпечувати експлуатаційну надійність радіопрозорих керамічних матеріалів в жорстких умовах експлуатації.

5. Значимість отриманих результатів для практичного використання і науки. На основі проведених досліджень будови багатокомпонентної системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ та її підсистем визначені області практичних складів та визначені оптимальні технологічні параметри отримання керамічних радіопрозорих матеріалів для військової галузі, зокрема, для виготовлення окремих частин ракетної зброї. Розроблені керамічні матеріали при їх використанні в діапазоні частот 26...37,5 ГГц мають наступні межі зміни провідних властивостей: відкрита пористість – 0,7 – 2,1 %, межа міцності при згині – 175–360 МПа, діелектрична проникність – 4,4 – 5,7, тангенс кута діелектричних втрат – 0,005...0,013, коефіцієнт передачі радіохвиль – 30–70 %.

Здобувачем розроблена енергозберігаюча технологія радіопрозорих керамічних матеріалів і відповідна технічна документація. У додатках в дисертації наведені проекти технічних умов, технологічної інструкції і технологічного регламенту виробництва розроблених керамічних матеріалів і складнопрофільних виробів з них. Керамічні матеріали, отримані за запропонованою технологією, пройшли випробування в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка на кафедрі квантової радіофізики, де визначено, що вони придатні для використання у надвисокочастотному діапазоні електромагнітного випромінювання в пристроях захисту радіоелектронної апаратури.

В умовах КДНВП «Кварсит» ДК «Укроборонпром» виготовлена дослідно-промислова партія трьох видів радіопрозорої кераміки із заданими значеннями електродинамічних властивостей і покращеними фізико-механічними характеристиками. На базі ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля», ДНВП «Кварсит» та ТОВ

«Радіонікс» проведені успішні дослідно-промислові випробування розробленої кераміки при її використанні як захисних елементів конструкцій.

Технічна новизна розробок захищена 7 патентами України на корисну модель та 1 патентом України на винахід.

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» та використовуються при підготовці бакалаврів, магістрів та аспірантів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

6. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення дисертації, які виносяться на захист, засновані на отриманих автором експериментальних результатах та в повній мірі викладені в наукових працях автора. За темою дисертації здобувачем опубліковано 56 наукових праць, в тому числі 23 статті в періодичних виданнях за науковим напрямом (з них 16 статей у наукових фахових виданнях України, в тому числі 8 статей у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus), 7 статей у наукових періодичних виданнях інших держав (з них 2 статті у журналах Scopus та 5 статей у журналах WoS); 3 статті у наукових виданнях, які додатково відображають результати дисертації; 1 монографія та 4 розділи у колективних монографіях; 8 патентів України, в тому числі 1 патент України на винахід. Результати роботи доповідались та опубліковані в матеріалах 17 міжнародних науково-технічних конференціях за фахом. Обсяг опублікованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук.

7. Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертація, що виконана державною мовою, грамотно і логічно структурована, результати досліджень добре репрезентовані та інтерпретовані. Робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основний текст дисертаційної роботи складає 282 сторінки, що відповідає вимогам, встановленим до робіт відповідного рівня. Зміст дисертації відповідає темі дослідження та у достатньому обсязі розкриває сутність вирішення поставлених завдань.

У вступі обґрунтована актуальність науково-практичної проблеми і теми роботи, показаний зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, сформульовані мета та задачі дослідження, наведені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, відзначені особистий внесок здобувача та наведені результати апробації роботи.

У першому розділі наведений аналіз результатів сучасних досліджень в напрямку теоретичних основ створення радіопрозорих керамічних матеріалів та існуючих технологій; наведений огляд перспективних складів і технологічних рішень з виготовлення неорганічних, зокрема керамічних виробів для авіаційної промисловості. Проаналізовані основні вимоги до радіопрозорих матеріалів, а також окреслені переваги та недоліки їх існуючих видів.

У другому розділі наведена характеристика використаних в роботі сировинних матеріалів, застосованих методів та методик досліджень.

Третій розділ присвячений теоретичним дослідженням субсолідусної будови чотирикомпонентної системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ та її підсистем SrO–BaO–Al₂O₃, SrO–ZnO–Al₂O₃, SrO–BaO–Al₂O₃–SiO₂, SrO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂. З використанням термодинамічного і геометро-топологічного аналізів систем надана їгеометро-топологічна характеристика фаз досліджених систем, виявлені термодинамічно стабільні комбінації фаз: BaS₂–SrAS₂–SrS, SrAS₂–Sr₂AS–BaS₂, SrAS₂–BaS₂–A₃S₂, SrAS₂–BaS₂–SrA₂,A–SrAS₂–BaS₂, S–ZA–Z₂S–SrAS₂, S–Sr₂ZS₂–Z₂S–SrAS₂ для отримання радіопрозорої кераміки заданого фазового складу і властивостей.

У четвертому розділі наведені результати експериментальних досліджень з розробки практичних складів сировинних композицій в системі RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ зі зниженою температурою формування цільових фаз у керамічному матеріалі-напівфабрикаті на першому етапі технології, а також встановленню закономірностей зміни властивостей досліджуваних матеріалів залежно від параметрів їх отримання і структурно-фазових особливостей. Розроблені композиції для отримання монофазної славсонітової і цельзіанової кераміки з температурою формування 1350 °С, цельзіан-славсонітової кераміки з температурою формування

1450 °С, славсоніт-віллемітової кераміки з температурою формування 1200 °С. Представлені результати вивчення механізму формування цільових фаз, впливу температурно-часових умов синтезу на процеси фазоутворення. Проаналізований вплив добавок з функцією інтенсифікаторів фазоутворення на процеси спікання матеріалів, формування заданого фазового складу і структуру матеріалів.

П'ятий розділ присвячено дослідженням основних стадій технологічного процесу виготовлення радіопрозорої кераміки оптимальних складів з метою опрацювання параметрів двостадійної технології виробів складної конфігурації. Опрацьовані параметри усіх значимих стадій технологічного процесу (помел продуктів синтезу, отриманих на 1-му етапі технології, оптимальні значення реологічних властивостей керамічних шлікерів для лиття, температура і тривалість випалу сформованих напівфабрикатів.

У шостому розділі представлені результати вивчення поведінки виробу складно профільної конструкції, отриманого з розроблених видів радіопрозорої кераміки, в умовах експлуатації, наближених до реальних. Розрахунок параметрів газодинаміки та напружено-деформованого стану об'єкту заданої геометрії проведений з використанням 3D-моделювання за визначених умов експлуатації. Також в розділі наведені результати експериментального вивчення хімічної стійкості розроблених матеріалів, їх вогнетривкості, а також діелектричних і електродинамічних властивостей. Отримані дані щодо означених властивостей матеріалів і складно профільних виробів дозволили автору зробити висновок про можливість використання розроблених керамічних матеріалів в умовах високих механічних навантажень, хімічного впливу різних середовищ, в тому числі морської води, високих робочих температур експлуатації (1500 °С, окрім славсоніт-віллемітової кераміки).

У сьомому розділі представлені результати практичної апробації розроблених матеріалів і технології їх виготовлення на провідних галузевих підприємствах України.

Висновки за результатами дисертаційної роботи сформульовані лаконічно, вони чітко відповідають задачам дослідження.

Список використаних джерел із 241 найменувань охоплює сучасні українські та зарубіжні публікації.

У додатках наведені акти, що підтверджують позитивні результати апробації та впровадження наукових положень та експериментальних розробок за темою дисертації. Окремо надано список публікацій здобувача за темою дисертації.

Реферат дисертації є стислим відображенням головних наукових положень, теоретичних та експериментальних досліджень, а також висновків, отриманих здобувачем, та повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

За результатами перевірки тексту дисертації на плагіат за допомогою системи Strike Plagiarism можна заключити, що в дисертаційній роботі відсутній академічний плагіат та фальсифікації.

8. Зауваження по дисертаційній роботі. В цілому робота написана грамотною технічною мовою у відповідності до прийнятої термінології, викладена в логічній послідовності та справляє гарне враження. Але разом з цим до роботи є такі зауваження:

1. Дисертант зупиняє свій вибір на шлікерному литті як методі формоутворення виробів складної конфігурації. Але чи доцільно обмежувати технологію лише таким способом формоутворення, оскільки шлікерне лиття є вельми чутливе у технологічному відношенні?

2. В розділі 6 подано результати досліджень хімічної стійкості розроблених матеріалів, втім проте вибір хімічних реагентів обґрунтовано, на мій погляд, недостатньо.

3. Враховуючи складні умови експлуатації виробів з розробленої радіопрозорої кераміки як матеріалу для авіаоб'єктів, слід було б здійснити прогнозну оцінку терміну їх експлуатації в таких умовах.

4. В роботі слід було б звернути увагу на питання впливу високих температур на стабільність фазового складу матеріалів. Аналіз цього аспекту міг би надати додаткову інформацію про довговічність розроблених матеріалів в умовах експлуатації, що має важливе значення для їхнього практичного застосування.

5. В роботі доцільно було б дати порівняльну оцінку властивостей розроблених матеріалів з вже відомими аналогами та вказати на їх переваги, а також можливі недоліки. При цьому бажано було б вказати інші галузі можливого використання розроблених матеріалів окрім авіакосмічної техніки.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Кривобока Р.В.

9. Загальна оцінка дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Кривобока Руслана Вікторовича «Теоретичні основи технології керамічних матеріалів на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ для авіакосмічної техніки» відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів, та є цілісною і завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує важливу науково-практичну проблему створення концепції та фізико-хімічних основ технології керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки на основі алюмосилікатних оксидних систем. За актуальністю, обґрунтованістю наукових положень, достовірністю результатів, їх науковою новизною і практичною цінністю, об’ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертаційній роботі, повнотою їх викладення в опублікованих працях, робота відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня доктора наук, зокрема п.п. 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а здобувач Кривобок Руслан Вікторович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Доктор технічних наук, професор,
професор кафедри хімічних технологій
кераміки, скла та біомедичних матеріалів
Українського державного університету
науки і технологій

Підпис Голеуса В.І. засвідчую
Вчений секретар УДУНТ



В. Голеус Віктор ГОЛЕУС

Т. Радкевич Тетяна РАДКЕВИЧ