

ВІДГУК

*опонента СВИДЕРСЬКОГО Валентина Анатолійовича
на дисертаційну роботу КРИВОБОКА Руслана Вікторовича
"Теоретичні основи технології керамічних матеріалів
на основі системи RO – Al₂O₃ – SiO₂ для авіакосмічної техніки",
що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних
матеріалів*

Актуальність теми. Електротехнічна кераміка вважається одним із найбільш перспективних матеріалів у сучасній промисловості завдяки її багатофункціональності, стабільності діелектричних і фізико-механічних властивостей, а також гнучкості у використанні інноваційних технологій. Перспективи ринку електротехнічної кераміки підкреслюють зростаючий попит на ці матеріали в умовах розширення виробництва електроніки, технологій зв'язку та розробки нових функціональних матеріалів для авіакосмічної техніки. Серед матеріалів для авіакосмічної техніки слід виділити радіопрозору кераміку, що здатна забезпечити необхідні характеристики виробів, такі як міцність, термостійкість, стійкість до аеродинамічних навантажень, радіопрозорість в широкому радіочастотному діапазоні. Існуючі на сьогодні керамічні радіопрозорі матеріали, наприклад, кварцові, цирконієві, високоглиноземні, нітрид-силіцієві, мають ряд принципових недоліків, пов'язаних із високою вартістю сировини і високотемпературними технологічними процесами їх отримання, що потребує розробки нових видів алюмосилікатної радіопрозорої кераміки та удосконалення технологій таких матеріалів. Саме цьому науковому напрямку і присвячена дисертаційна робота Кривобока Р.В., в якій вирішується науково-практична проблема створення концепції і фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології нових керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки з комплексом покращених і стабільних електрофізичних, електродинамічних та експлуатаційних властивостей на основі алюмосилікатних оксидних систем.

Про актуальність роботи свідчить той факт, що дисертаційна робота виконувалась у рамках тематики наукової школи «Фізико-хімічні основи створення нових жаростійких неметалічних силікатних композиційних матеріалів та покриттів» кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», а саме – 11 фундаментальних та прикладних держбюджетних тем МОН України, в яких здобувач був виконавцем окремих етапів та відповідальним виконавцем.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані у дисертаційній роботі Кривобока Р.В., відзначаються системністю і високим рівнем наукової обґрунтованості завдяки ретельному аналізу науково-технічної і патентної літератури, що охоплює основні аспекти досліджуваної тематики, чітко визначеним меті і завданням дослідження, застосуванню сучасних наукових методів, а також всебічному зіставленню й критичному аналізу отриманих результатів. Дисертант визначає перспективні напрями для застосування результатів дослідження в інших галузях науки, таких як радіофізика та матеріалознавство для авіакосмічної техніки.

Результати проведених досліджень є взаємоузгодженими та відповідають сучасному рівню наукових знань, відображених, як у вітчизняних, так і зарубіжних літературних джерелах. Отримані дані підтверджені результатами експериментальних досліджень та були відтворені в промислових умовах, що свідчить про їх обґрунтованість і практичну значимість.

Теоретичні дослідження виконані з використанням фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів з урахуванням положень фізичної хімії силікатів і хімічної термодинаміки. Практичні результати отримано з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу. Фізико-механічні, електрофізичні, електродинамічні та експлуатаційні властивості розроблених матеріалів визначали згідно з вимогами діючих національних та міжнародних стандартів. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів радіопрозорої кераміки виконані із застосуванням методів математичної статистики із залученням програмних пакетів Microsoft Office Excel і Statistica.

Достовірність результатів досліджень. Достовірність результатів дисертаційного дослідження підтверджується застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, використанням високоточної апаратури для визначення властивостей матеріалів, їх фазового складу і структури, а також використанням методів оптимального експерименту та відомих методик математичної обробки даних.

Наукові результати дисертації пройшли апробацію в умовах НТУ «ХПІ» і ТОВ «Радіонікс» шляхом виготовлення дослідно-промислової партії матеріалів, які відповідають вимогам до фізико-механічних та діелектричних властивостей радіопрозорої кераміки. Технічна новизна розробок захищена 8 патентами України, в тому числі 1 патентом на винахід. Теоретичні та практичні результати дисертації впроваджено в навчальний

процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці здобувачів I – III кваліфікаційних рівнів освіти за (бакалавр, магістр, доктор філософії) спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

В дисертаційній роботі теоретично спрогнозовано та експериментально доведена можливість створення радіопрозорих керамічних матеріалів на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ шляхом спрямованого синтезу цільових кристалічних фаз славсоніту, цельзіану та віллеміту, які забезпечують необхідні електрофізичні, електродинамічні і техніко-експлуатаційні характеристики матеріалів.

До основних наукових результатів дисертаційної роботи, які виносяться на захист вперше, слід віднести такі:

- теоретично обґрунтована технологія радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій, які забезпечують формування алюмосилікатів стронцію, барію і силікату цинку та їх комбінацій, що базується на термодинамічно вигідному співіснуванні фаз у субсолідусній області багатокомпонентної системи $RO (SrO, BaO, ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$;

- систематизована і удосконалена база термодинамічних констант сполук, що входять до складу системи $RO (SrO, BaO, ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$, в частині окремих потрійних алюмосилікатів; досліджена будова систем $SrO - BaO - Al_2O_3$, $SrO - ZnO - Al_2O_3$, $SrO - BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, $SrO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$, надана геометро-топологічна характеристика фаз, на підставі чого виявлені їх термодинамічно стабільні комбінації, що забезпечують отримання радіопрозоної кераміки заданого фазового складу ($BAS_2 - SrAS_2 - SrS$, $SrAS_2 - Sr_2AS - BAS_2$, $SrAS_2 - BAS_2 - A_3S_2$, $SrAS_2 - BAS_2 - SrA_2$, $A - SrAS_2 - BAS_2$, $S - ZA - Z_2S - SrAS_2$, $S - Sr_2ZS_2 - Z_2S - SrAS_2$);

- теоретично проаналізовані та експериментально підтверджені механізми утворення, умови синтезу та температурні області існування цільових фаз: славсоніту та цельзіану стехіометричних складів, твердого розчину «цельзіан-славсоніт» різного ступеню насиченості і комплексу фаз славсоніту та віллеміту;

- для забезпечення синтезу цільових кристалічних фаз за знижених температур досліджений вплив ряду малих добавок, роль яких полягає в утворенні евтектичних розплавів з компонентами шихти. Доведено ефективність дії евтектичної добавки $SnO_2 : Li_2O$ як інтенсифікатора процесів структуро- та фазоутворення славсонітової та цельзіанової кераміки за температури синтезу $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Доведено ефективність дії добавки $KAlSi_3O_8$ як інтенсифікатора процесів структуро- та фазоутворення славсоніт-віллемітової

кераміки за температури синтезу 1150 °С; експериментально підтверджено можливість використання розроблених керамічних матеріалів на основі системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ із стабільно низькими показниками діелектричних характеристик ($\epsilon = 4,4 \dots 5,7$; $\text{tg}\delta = 0,005 \dots 0,013$) як радіопрозорих матеріалів в діапазоні частот 26,0...37,5 ГГц;

- проведена оцінка хімічної стійкості кераміки цельзіанового, славсонітового та цельзіан-славсонітового складів шляхом аналізу реакцій взаємодії цельзіану та славсоніту з кислотними та лужними і встановлено, що матеріали виявляють високу хімічну стійкість до дії стандартних лужних і кислих розчинів і морської води (близько 100 %);

- за результатами аналізу параметрів газодинаміки та напружено-деформованого стану складнопрофільних виробів з отриманої радіопрозорі кераміки визначено, що вироби мають жорстку конструкцію – максимальні переміщення точки конструкції не перевищують 0,3–0,4 мм, що є прийнятним відносно заданих параметрів складнопрофільних керамічних виробів. Максимальні напруження є меншими, ніж значення межі міцності при згині розробленої кераміки. Також визначено, що мінімальний коефіцієнт запасу міцності є більшим для монофазних керамічних матеріалів, а не гетерофазних матеріалів та твердих розчинів, і становить 8,86 та 6,90 для славсоніту та цельзіану відповідно. Це свідчить про те, що складнопрофільні радіопрозорі вироби, виготовлені із зазначеної кераміки, зберігатимуть свою цілісність в жорстких умовах експлуатації;

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

Важливим науковим результатом дисертації є те, що в роботі удосконалена двостадійна технологія радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ в напрямках оптимізації параметрів отримання синтетичного напівфабрикату, синтезу цільових фаз за умов знижених температур з використанням інтенсифікаторів фазоутворення, що у сукупності дозволило отримати матеріали із заданими радіофізичними та фізико-механічними властивостями, які у порівнянні з наявними розробками мають підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та забезпечувати експлуатаційну надійність радіопрозорі кераміки в умовах термічних та механічних навантажень.

Практичне значення отриманих результатів для вітчизняного авіа- та ракетобудування полягає в тому, що на основі проведених досліджень будови багатокомпонентної системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ та її

підсистем визначені області складів, придатних для отримання матеріалів, які задовольняють вимоги до радіопрозорості кераміки. Ряд отриманих фундаментальних результатів досліджень має самостійне значення для фізичної хімії силікатів, розробки нових матеріалів для нової техніки.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях. Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані в 56 наукових працях, з них: 23 статті (8 – у наукових фахових виданнях України категорії Б, 15 – у виданнях, включених до наукометричної бази Scopus та Web of Science (національні та зарубіжні видання); 3 статті у наукових виданнях України, які додатково відображають результати дисертації; 1 монографія та 4 розділи у колективних монографіях; 7 патентів України на корисну модель та 1 патент України на винахід; 17 наукових праць, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, сьоми розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 408 сторінок (17 авт. арк.), з яких основного тексту – 282 сторінок (11,8 авт. арк.).

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, сформульовано мету та напрями її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури в напрямку теоретичних основ створення радіопрозорості кераміки та огляду існуючих технологій матеріалів для авіаційної промисловості. Визначено основні вимоги до керамічних радіопрозорих матеріалів, а також їх переваги і недоліки. Результати огляду дали змогу виділити основний напрямок дослідження – створення радіопрозорості кераміки славсонітового, цельзіанового і вільемітового складів на основі системи RO (SrO, BaO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂. Також визначено завдання щодо розробки технології виготовлення захисних елементів авіаційних об'єктів.

У *другому розділі* надано відомості про сировинні матеріали, методи виготовлення зразків, наведено характеристику методів теоретичних досліджень, наведені відомості щодо експериментальних методик та обладнання для визначення властивостей керамічних матеріалів, вивчення процесів фазоутворення в матеріалах, їх структурних особливостей. Окремо охарактеризовані особливості використання пакету ANSYS для прогнозування поведінки конструкцій літальних апаратів в умовах експлуатації, наближених до реальних.

У *третьому розділі* представлені результати теоретичних досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентних систем $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а також їх потрійних підсистем, що дало можливість теоретично обґрунтувати умови синтезу фаз, необхідних для створення радіопрозорих керамічних матеріалів з потрібними діелектричними характеристиками. Проведено термодинамічні дослідження, що описують теоретичний механізм утворення славсоніту, цельзіану та віллеміту, а також визначено оптимальні температурно-часові режими їх синтезу. За допомогою геометро-топологічного аналізу розраховані імовірності існування фаз у системах $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, що мають максимальні площі існування в фазових діаграмах, визначено перспективні комбінації фаз для синтезу різних видів радіопрозоної кераміки. Проведений теоретичний аналіз дозволив сформулювати підґрунтя для розробки практичних складів сировинних композицій для синтезу цільових фаз у керамічних матеріалах на основі досліджених систем.

Четвертий розділ присвячений експериментальним дослідженням, метою яких було визначення оптимальних сировинних композицій і температурно-часових параметрів синтезу цільових фаз при створенні радіопрозорих керамічних матеріалів із заданими діелектричними і механічними властивостями.

Розроблені вихідні сировинні композиції для отримання монофазних керамічних матеріалів на основі славсоніту та цельзіану, зниження температури формування яких до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ досягається використанням саме технічної сировини. Визначений раціональний склад гетерофазної кераміки на основі славсоніту та віллеміту з температурою формування $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Експериментальними методами, зокрема за допомогою термічного та рентгенофазового аналізу, були вивчені температурні інтервали існування проміжних сполук, таких як алюмінати стронцію, та встановлений їх вплив на синтез цільових фаз. Розглянуто шляхи оптимізації синтезу славсоніту і цельзіану шляхом використання добавок, що інтенсифікують фазоутворення, зокрема SnO_2 , Li_2O та їх суміші. У результаті було виявлено, що комбіновані добавки зменшують водопоглинання та покращують структуру матеріалів.

Одним із значущих аспектів роботи на цьому етапі є визначення впливу добавок на морфологію і структуру цільових фаз у кераміці. Встановлено, що комплексна добавка $\text{SnO}_2:\text{Li}_2\text{O}$ сприяє утворенню тонкокристалічної структури з рівномірно розподіленими кристалами, що забезпечує зменшення пористості і покращення механічних властивостей кераміки.

Проведені дослідження стали основою для подальшої розробки технологічних параметрів і удосконалення процесу виготовлення

радіопрозорих керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки.

У п'ятому розділі всебічно досліджені основні стадії технологічного процесу виготовлення радіопрозоної кераміки, визначені фактори, що впливають на властивості технологічних сумішей, напівфабрикатів і готових матеріалів. Особливу увагу приділено розробці параметрів двостадійної технології для виготовлення виробів складної конфігурації. Основними етапами технології були визначені такі: подрібнення матеріалів-напівфабрикатів (для цієї стадії визначений оптимальний режим помелу); приготування керамічних суспензій для лиття складнопрофільних заготовок (встановлено оптимальні реологічні властивості суспензії при вологості 30 % та використанні розріджувачів, оптимальна швидкість набору маси відливки; випал напівфабрикатів (визначені оптимальні температурно-часові параметри випалу залежно від складу кераміки).

Особливості технологічних стадій проілюстровані технологічними схемами виготовлення виробів складної конфігурації на основі різних складів, зокрема для славсоніт-віллемітової кераміки. Для кожного практичного складу розроблено рекомендації щодо параметрів випалу та інтенсифікації фазоутворення.

У шостому розділі наведений детальний прогноз експлуатаційної поведінки виробів складної геометрії з радіопрозоної кераміки розроблених складів. Такий прогноз проведено шляхом розрахунків параметрів газодинаміки і напружено-деформованого стану об'єкту 3D-моделювання та вивчення хімічної стійкості матеріалів. Результати моделювання та експериментальних досліджень підтверджують, що розроблені радіопрозорі керамічні матеріали мають високі показники механічних, хімічних та електродинамічних властивостей, що дозволяє використовувати їх у авіаційній та космічній промисловості, зокрема, для виготовлення деталей, що працюють в екстремальних умовах.

У сьомому розділі наведено результати промислової апробації розробленої технології радіопрозорих керамічних матеріалів.

У додатках наведено акти, що підтверджують позитивні результати апробації та впровадження розробок за темою дисертації, розроблена і затверджена технічна документація у вигляді проектів технічних умов, технологічного регламенту виробництва, технологічної інструкції з виготовлення матеріалів. Особливо надано список публікацій здобувача за темою дисертації та копії об'єктів інтелектуальної власності.

Висновки за результатами дисертаційної роботи сформульовано лаконічно та чітко у відповідності до змісту. Список використаних джерел із 241 найменування охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації.

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

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі та наукових публікаціях, у яких висвітлено основні наукові результати дисертації, не виявлено.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. При огляді патентних розробок за темою дисертації проаналізовано лише роботи українських та американських вчених, тоді як досвід в цій сфері вчених з інших «високотехнологічних» країн (Японії, Південної Кореї, країн Європи тощо) залишився поза увагою здобувача.

2. На наш погляд, варто було б розширити огляд літератури в напрямку сучасних тенденцій у розробці радіопрозорих керамічних матеріалів, які використовуються в аналогічних умовах. Це дозволило б краще контекстно усвідомити результати досліджень та чіткіше визначити їх місце у сучасному науковому ландшафті.

3. Дисертант реалізував оригінальний підхід до проектування складу радіопрозоної кераміки на основі цільових фаз та їхніх комбінацій, втім не зазначив, яким чином враховано їх співвідношення і яким воно має бути для забезпечення необхідного рівня функціональних властивостей матеріалу.

4. На мій погляд, слід було б приділити увагу дослідженню кінетики спікання керамічних мас, що дозволило б встановити механізм спікання розроблених видів радіопрозоної кераміки (твердофазовий або за участі твердої фази).

5. Дисертантом представлені дані щодо показників електродинамічних властивостей розроблених матеріалів, які визначені за нормальних умов. Враховуючи, що під час експлуатації високошвидкісних літальних апаратів зовнішні елементи піддаються температурним навантаженням доцільним було б визначити вплив температури на властивості отриманих матеріалів, оскільки це є важливою умовою їх придатності для виготовлення захисних елементів зовнішнього антенного обладнання.

6. В роботі визначено ефективність використання добавок інтенсифікаторів спікання та фазоутворення, зокрема Li_2O , евтектичної композиції системи $\text{Li}_2\text{O-SnO}_2$ та калішпату (для кераміки різного складу), але механізм їх дії залишився поза увагою.

Втім, вказані зауваження носять дискусійний або рекомендаційний характер, направлені на вдосконалення подальшої роботи здобувача і не знижують значущості і позитивної оцінки роботи в цілому.

Висновок

Дисертаційна робота Кривобок Руслана Вікторовича Теоретичні основи технології керамічних матеріалів на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ для авіакосмічної техніки є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну проблему по створенню теоретичних основ технології радіопрозорих керамічних матеріалів для авіакосмічної техніки з низькими значеннями діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат і високими показниками фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей на основі алюмосилікатів стронцію, барію та силікату цинку.

Дисертаційна робота викладена грамотною технічною мовою, є логічною та достатньо доказовою. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота задовольняє вимоги 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 на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Опонент,
професор кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», д.т.н.




Підпис гр. Валентин СВИДЕРСЬКИЙ
ЗАСВІДЧУЮ
Відділ кадрів
підпис пр-ще