

Рецензія

рецензента, д.т.н. Корогодської А.М.

на дисертаційну роботу Волощук Валентини Василівни
«РАДІОПРОЗОРИ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
СИСТЕМИ $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ »

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

1. Актуальність теми.

У сучасних умовах воєнного стану в Україні вельми актуальною стала проблема створення сучасних композиційних радіопрозорих матеріалів, які використовуються у першу чергу у бойових літальних апаратах. Через тривалі терміни використання радіопрозорі матеріали повинні характеризуватись стабільністю міцнісних та радіотехнічних властивостей від початку до кінця експлуатації, що висуває ряд специфічних вимог до фазового складу. З усього різноманіття конструкційних матеріалів найбільш перспективними з цієї точки зору є керамічні матеріали, для яких можливим є прогнозування мінералогічного складу та основних експлуатаційних властивостей на етапі проектування. З цієї точки зору дисертаційна робота Волощук В.В., спрямована на встановлення морфологічних особливостей створення керамічних радіопрозорих матеріалів із заданими електрофізичними характеристиками, які залишаються стабільними в широкому температурному та частотному діапазонах, забезпечуючи подовжений термін експлуатації виробів на їх основі, є актуальною та відповідає вимогам сучасного матеріалознавства.

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

Дисертаційна робота виконувалась у межах трьох держбюджетних тем, фінансованих МОН України, що виконувались у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» та у яких здобувач була

виконавцем окремих етапів та брала безпосередню участь у реалізації отриманих результатів.

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

Дисертація є довершеною науково-дослідною роботою, яка містить анотацію, зміст, перелік позначень та символів, перелік скорочень, шість розділів, висновки до розділів і загальні висновки, список використаних джерел та додатки.

Дисертаційна робота спрямована на розробку теоретичного підґрунтя технології виготовлення елементів захисних конструкцій зовнішнього радіотехнічного обладнання авіаційних об'єктів на основі радіопрозорих керамічних матеріалів славсонітового і цельзіанового складів.

Об'єкт дослідження – процеси спікання та фазоутворення керамічних матеріалів з комплексом діелектричних властивостей, здатних забезпечити максимальне пропускання електромагнітних хвиль радіочастотного діапазону.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування, властивості, фазовий склад і структура радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій системи $RO-Al_2O_3-SiO_2$; ($RO = SrO, BaO$) та технологічні параметри виготовлення захисних конструкцій радіотехнічних систем авіаційних об'єктів.

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – розроблено технологічні параметри отримання керамічних радіопрозорих матеріалів цельзіанового та славсонітового складів на основі систем $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($RO = SrO, BaO$) із необхідними електродинамічними характеристиками та комплексом високих експлуатаційних властивостей.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими темами, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, показано

наукову новизну та наведено інформацію про практичне значення та використання отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження та їх висвітлення у публікаціях. Наведено відомості про структуру та обсяг дисертаційної роботи здобувача.

В *першому розділі* наведені основні характеристики існуючих радіопрозорих матеріалів і проаналізовані їх властивості у взаємозв'язку із структурою та фазовим складом. Проаналізовано переваги та недоліки існуючих радіопрозорих матеріалів і технології виробництва антенних обтічників з них.

Проведено порівняльний аналіз властивостей сполук радіопрозорих матеріалів з точки зору їх використання для виготовлення обтічників літальних апаратів. Детально розглянуті найбільш перспективні сполуки, що забезпечують низькі показники діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат, а також порівняно високу термічну стійкість у поєднанні з високою механічною та хімічною стійкістю. Розглянуто діаграми стану відповідних фізико-хімічних систем. Докладно обґрунтовано технологічні операції, спрямовані на отримання високоякісних виробів з радіопрозорих конструкційних матеріалів, спрогнозовано їх поведінку у жорстких умовах експлуатації.

Виділені проблеми, які в даний момент ще не вирішені, визначено напрями та сформульовано завдання досліджень, спрямованих на створення технології матеріалів, що здатні виконувати захисну функцію та забезпечувати надійний радіозв'язок елементів авіаційних об'єктів, а також розробка технологічних параметрів їх виробництва та проектування оптимальних конструкцій за ваговими і радіотехнічними характеристиками.

У *другому розділі* наведено характеристику використовуваних сировинних матеріалів, методів виготовлення зразків, а також надана характеристика методів для теоретичних та обладнання для експериментальних досліджень, здійснених в роботі.

В експериментальній частині роботи використовували методи математичного моделювання та експериментальні дослідження фізико-механічних, діелектричних та електродинамічних властивостей розроблених керамічних матеріалів. Теоретичні дослідження проводили із залученням фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів з урахуванням положень фізичної хімії силікатів. Експлуатаційні та діелектричні властивості розроблених керамічних зразків визначали згідно методик, регламентованих діючими нормативними документами.

Обґрунтовано технологічні параметри отримання радіопрозорих матеріалів з низькими значеннями електрофізичних характеристик, з урахуванням проведення регресійного аналізу залежності основних властивостей.

Дослідження проводили з використанням приладів та устаткування кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», а також устаткування Інституту монокристалів НАН України (м. Харків), ПАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного» (м. Харків), кафедри квантової фізики КНУ ім. Т.Г. Шевченка (м. Київ), ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля» (м. Дніпро) та Костянтинівського ДНВП «Кварсит» Державного концерну «Укроборонпром» (м. Костянтинівка, Донецька обл.).

У *третьому розділі* визначено склади для отримання високотемпературних радіопрозорих керамічних матеріалів на основі стехіометричних сполук цельзіану (RTC-C) та славсоніту (RTC-S). Вивчені фазовий склад та експлуатаційні властивості керамічних зразків, отриманих методом напівсухого пресування та випалених за температур 1350 та 1450 °С. Для отримання щільноспеченого керамічного матеріалу на основі цельзіану за умови зниженої температури синтезу досліджено вплив оксидних добавок та евтектичної оксидної композиції LS на процеси структуро- та фазоутворення цельзіанової кераміки. Встановлено комплексну дію, добавки LS, яка полягає в інтенсифікації спікання та синтезу заданої фази за рахунок мінералізуючої дії розплаву.

В четвертому розділі рекомендовано технологічні параметри виробництва антенних носових обтічників з розробленої радіопрозорої кераміки за двостадійною керамічною технологією.

У п'ятому розділі наведено прогнозну оцінку хімічної стійкості кераміки цельзіанового та славсонітового складу на основі термодинамічного аналізу реакцій цельзіану та славсоніту з кислотними та лужними реагентами. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що сполуки систем $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($RO = SrO, BaO$), які приймають участь в утворенні цільових фаз, виявлятимуть високу хімічну стійкість до дії стандартних розчинів лугів, кислот та мають високі показники водостійкості з морською водою.

З використанням методу скінченних елементів проведено аналіз поведінки носових обтічників, виготовлених з радіопрозорих керамічних матеріалів цельзіанового складу. За результатами розрахунків параметрів газодинаміки та напружено-деформованого стану за температурних режимів, які імітують умови їх експлуатації, показано, що в розглянутих умовах еквівалентні ($\leq 69,3$ МПа) та головні (≤ 40 МПа) напруження, що виникають у виробі, не перевищують меж міцності при згині для цельзіанової кераміки (290 МПа), а температура на внутрішній поверхні обтічника відрізняється від температури на зовнішній поверхні в середньому не більше ніж на ± 1 °С, тому обтічник, виготовлений з кераміки вказаного складу зберігатиме свою цілісність в реальних умовах експлуатації. Враховуючи подібність структури та схожість властивостей $BaAl_2Si_2O_8$ та $SrAl_2Si_2O_8$ можна прогнозувати аналогічну поведінку славсонітової кераміки в реальних умовах експлуатації обтічників.

Проведено дослідження діелектричних властивостей для розроблених серій керамічних матеріалів на основі складів RTC-C-14 та RTC-S-14 у мікрохвильовому діапазоні частот 25,8 – 37,5 ГГц. Експериментально встановлено, що електродинамічні та діелектричні характеристики досліджених керамічних зразків обох серій в мікрохвильовому діапазоні

задовольняють основним вимогам, що висуваються до радіопрозорих матеріалів.

В шостому розділі наведено результати апробації та впровадження отриманих результатів дисертаційних досліджень.

Висновки сформульовано чітко, вони повністю 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 достатньо повно охоплює предметну галузь та відображає опрацювання автором значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних джерел.

Додатки до роботи містять матеріали досліджень, що не увійшли в основну частину.

4. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертаційній роботі здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання радіопрозорих керамічних матеріалів на основі композицій систем SrO-Al₂O₃-SiO₂ та BaO-Al₂O₃-SiO₂, які характеризуються високими показниками механічної міцності та низькими показниками діелектричних характеристик (діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат).

Здобувачем вперше:

- досліджено вплив добавок (ZrSiO₄, MgO, TiO₂, Cr₂O₃, CaCO₃, B₂O₃, MoO₃) та евтектичної композиції LS (Li₂O: SnO₂ зі співвідношенням 1:1) на інтенсифікацію процесів спікання, фазо- та структуроутворення цельзіанової кераміки за умови зниженої температури випалу. Доведено інтенсифікуючу дію добавки LS (1 мас. % понад 100 мас. % на суху речовину) на синтез цельзіану та спікання кераміки за температури 1200 °С;

- здійснено прогнозну оцінку хімічної стійкості термодинамічно підтверджених фаз, які приймають участь у синтезі цельзіану та славсоніту, з лужними та кислотними реагентами (NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, HCl, HNO₃) та

встановлено, що радіопрозора кераміка славсонітового та цельзіанового складів виявлятиме високу хімічну стійкість до стандартних розчинів луг (NaOH , Na_2CO_3) та кислот (HCl та в меншій мірі H_2SO_4), що підтверджено експериментально;

– за результатами аналізу параметрів газодинаміки та напружено-деформованого стану антенних обтічників для випадку використання цельзіанової кераміки визначено, що еквівалентні ($\leq 69,3$ МПа) та головні (≤ 40 МПа) напруження, що виникають у виробі, не перевищують меж міцності при згині для цельзіанової кераміки (290 МПа), а різниця температур на внутрішній та зовнішній поверхні носового обтічника відрізняється в середньому не більше ніж на ± 1 °С Це свідчить про те, що обтічник, виготовлений із зазначеної кераміки зберігатиме свою цілісність в жорстких умовах експлуатації;

– доведено, що функціональність носових обтічників з цельзіанової та славсонітової кераміки, а саме сталість їх діелектричних та електродинамічних характеристик ($\epsilon = 4,5 - 5,3$; $\text{tg}\delta = 0,008 - 0,015$, $k_{\text{пер}} = -5,5 - -2,0$ дБ; $k_{\text{відб}} = -1,8 - -6,1$ дБ) в робочому температурному (20-1500 °С) та частотному (26 – 37,5 ГГц) діапазонах забезпечується за рахунок спрямованого твердофазного синтезу цільових сполук із середнім розміром 5 мкм за умови збереження стехіометричного відношення відповідних фазотвірних оксидів, а також завдяки високій однорідності та максимальному ступеню спікання ($W = 0,7-1,4$ %) отриманих керамічних матеріалів.

5. Достовірність отриманих результатів та висновків.

Достовірність наукових положень підтверджується взаємоузгодженістю і відтворюваністю результатів, відсутністю протиріч з даними відомих наукових шкіл, вітчизняних та іноземних вчених в галузі технології тугоплавких неметалічних матеріалів.

Аргументованість і конкретність наукових положень та висновків перевірено у дослідно – експериментальних випробуваннях, значний обсяг

експериментальних даних належним чином аналізується з використанням методів математичної статистики і моделювання, адекватність розрахункових залежностей ретельно перевірено, що надає виваженості та коректності висновкам і рекомендаціям, які стисло відбивають наукову новизну і практичну значущість роботи.

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

Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що на основі комплексу проведених досліджень створено монофазні радіопрозори керамічні матеріали, властивості яких задовольняють технологічним вимогам до радіопрозорих матеріалів. Технічна новизна отриманих результатів підтверджена 2 патентами на корисну модель.

На прикладі розробленої цельзіанової кераміки показана ефективність використання прогнозних розрахунків за методом скінченних елементів для аналізу поведінки носових обтічників в умовах експлуатації при дії газодинамічних (термічних та механічних) навантажень. Опрацьовано технологічну схему та параметри виготовлення носових обтічників, які забезпечують функціональність та комплекс високих експлуатаційних властивостей виробів. Практичні рекомендації щодо особливостей технології виготовлення носових обтічників викладено в розробленій технологічній документації.

Впровадження розробок здійснено на вітчизняних підприємствах оборонного комплексу з позитивним результатом, а теоретичний та практичний доробок досліджень успішно використовується у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Напрацювання, отримані здобувачем при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути рекомендовані для виготовлення елементів захисних конструкцій антенного обладнання у космічній, ракетній, авіаційній та інших галузях радіоелектроніки.

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

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

Порушень академічної доброчесності (академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації) в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації не виявлено, про що свідчить аналіз перевірки дисертації на плагіат. Використання результатів, отриманих іншими науковцями супроводжується посиланнями на відповідні джерела.

Матеріали дисертації були надані для широкого ознайомлення фахівцям і спеціалістам, а результати та основні положення її повністю висвітлені у друкованих виданнях, пройшли відповідну апробацію на міжнародних науково-практичних конференціях. Наведені публікації містять результати безпосередньої роботи здобувача на окремих етапах дослідження, повною мірою відображають основні положення та висновки роботи. Авторська участь здобувача в опублікованих наукових працях погоджена зі співавторами.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових праць, в тому числі: 2 статті опубліковано в журналах, що включені до наукометричної бази Web of Science (у періодичних наукових закордонних виданнях); 6 статей, що входять до фахових видань України (з них 1 стаття категорії A, Scopus); розділи у 3 колективних монографіях; 14 тез доповідей опубліковано у збірниках матеріалів конференцій (з них 1 матеріал конференції включені до наукометричної бази Scopus); 2 патенти України на корисну модель.

8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. У другому розділі та за текстом дисертаційної роботи не наведено кваліфікацію або хімічний склад оксидних добавок, які використано для інтенсифікації процесу спікання радіопрозорої кераміки.
2. При термодинамічному обґрунтуванні хімічної стійкості монофазних матеріалів як продукт деградації силікатів стронцію у присутності NaOH та Na_2CO_3 наведено ортосилікат натрію Na_4SiO_4 . Однак ортосилікати утворюються, головним чином, при твердофазному синтезі, у розчинах основною фазою є метасилікат Na_2SiO_3 .
3. Наведені у п'ятому розділі математичні розрахунки доцільно було б доповнити експериментальними дослідженнями теплопровідності та термічної стійкості розроблюваних керамічних матеріалів.
4. Наведені порівняльні характеристики отриманих матеріалів з відомими аналогами (таблиця 6.3) доцільно було б доповнити економічною ефективністю.
5. Оскільки елементи захисних конструкцій антенного обладнання під час служби піддаються впливу іонізуючого випромінювання, необхідно було б передбачити заходи щодо утилізації відпрацьованих радіопрозорих матеріалів.
6. З огляду на екстремальні умови експлуатації розроблюваних матеріалів слід було б навести прогнозований термін їх служби.

Слід відмітити, що зазначені вище недоліки та зауваження не є суттєвими, істотно не впливають на зміст дисертаційної роботи та не знижують її наукової і 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, яка виконана на високому науковому рівні, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, рівень досліджень та їх достовірність, апробацію та публікації, відсутність порушень академічної доброчесності, вважаю, що дисертація здобувача Волощук Валентини Василівни «Радіопрозорі керамічні матеріали на основі системи $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ » 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, Волощук Валентина Василівна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент

Доктор технічних наук,

завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Алла КОРОГОДСЬКА

Підпис *g.T.U*

ЗАСВІДЧУЮ:

ВЧЕНІЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

"27"

ЗАЙЦЕВ Ю.І.