

ВІДГУК

офіційного опонента

Луцюк Ірини Володимирівни

на дисертаційну роботу **Кривобока Андрія Вікторовича**

на тему **«Композиційні радіопоглинаючі матеріали**

на основі ферримагнітних з'єднань»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації. У сучасних економічних умовах інтеграції та глобалізації Україна разом із країнами – лідерами техніко-технологічного розвитку – формують засади шостого технологічного устрою, який пов'язаний із розвитком нанотехнологій, наноелектроніки, адитивних технологій, генної інженерії біотехнологій. Швидкі темпи розвитку різних галузей промисловості призводять до зростання кількості джерел небажаного електромагнітного випромінювання (ЕМВ). В Україні розробляються різноманітні засоби захисту від ЕМВ, але впровадження таких розробок у широке і повсякденне їх використання є недостатнім.

В умовах широкомасштабної війни росії проти України спостерігається висока потреба у розробленні нових маскувальних матеріалів для українського війська і створенні нових сучасних матеріалів для зниження потужності електромагнітного випромінювання. В зв'язку з цим, актуальність дисертаційної роботи Кривобока Андрія Вікторовича, що спрямована на розвиток наукових основ та ідей створення нових феритових матеріалів та технологічних параметрів виготовлення функціональних радіопоглинаючих матеріалів на їхній основі не викликає жодних сумнівів. Актуальність обраної теми дисертаційного дослідження підтверджується і тим, що вона виконувалася в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи МОН України “Підвищення корозійної стійкості та довговічності високотемпературної радіопрозорі кераміки для об'єктів авіаційної та ракетно-космічної техніки” (№ держреєстрації 0120U001004).

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

Наукові положення, висновки, рекомендації, що сформульовані в дисертаційній роботі Кривобока А. В., є достатньо теоретично обґрунтованими, базуються на аналізі науково-технічних джерел за даною проблемою, пов'язаними між собою, та якісно сформульованими меті, завданням і висновкам дисертаційного дослідження. Усі висновки ґрунтуються на великому масиві матеріалів, одержаних із використанням сучасних стандартних і науково обґрунтованих методів досліджень у галузі технології неметалічних сполук.

Теоретичні дослідження виконувалися з використанням комплексу фізико-хімічних розрахунків у системах фазотвірних оксидів, згідно з принципами фізичної хімії силікатів.

Достовірність результатів досліджень дисертаційної роботи підтверджується:

- даними впровадження у практику навчального процесу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (1 довідка про впровадження);

- апробацією результатів досліджень на міжнародних науково-технічних конференціях;

- публікаціями у відкритому друці;

- дослідженнями розроблених композиційних радіопоглинаючих матеріалів у провідних галузевих лабораторіях України (лабораторії електромагнітних випробувань Науково-дослідного та проектно-конструкторського інституту «Молнія» НТУ «ХПІ» та лабораторії кафедри квантової радіофізики КНУ ім. Т.Г. Шевченка).

Поставлені завдання у контексті сформульованої мети досягнуто та доведено до логічного завершення, що дало змогу авторові отримати наукові результати, які характеризують їх **новизну**. До основних нових наукових положень дисертації, що отримані вперше, належать:

- за допомогою отриманого рівняння теплоємності для NiFe_2O_4 та ZnFe_2O_4 проведено тріангуляцію системі $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, визначено співіснуючі фази та евтектики між феритами та в трикутнику між феритами та оксидом заліза(III), що дало можливість встановити область перспективних складів нікель-цинкових феритів та обрати базовий склад $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

- встановлено оптимальну частоту обертання планетарного млина (400 об./хв, 85-90 % потужності) для подрібнення вихідних феритоутворюючих оксидів і феритового порошку та кількість поверхнево-активної речовини для утворення подвійного електричного шару, що підвищило густину та збільшило магнітну й діелектричну проникність нікель-цинкових феритів.

- експериментально підтверджено, що незначне збільшення вмісту оксиду заліза (0,2-0,4 мас. %) у складі нікель-цинкового фериту $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ понад стехіометрію виконує роль модифікатора та приводить до збільшення діелектричної проникності в 3 рази, що пов'язано з формуванням бар'єрного механізму ємності Окадзакі на основі структури з напівпровідникових зерен, оточених діелектричними прошарками, що відбувається на етапі синтезу;

- встановлено вміст легуючих добавок – оксидів кальцію та титану, що на 50-70 % підвищують діелектричну проникність досліджених феритів. Цей механізм забезпечується формуванням зернограничного шару, що характеризується високою діелектричною проникністю та високим електроопором (механізм ємності Окадзакі);

- результатами комплексних розрахункових і експериментальних досліджень розроблено технології виробництва композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі створеного нікель-цинкового фериту.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання. Практична значимість результатів дисертаційної роботи Кривобока А. В. не викликає жодних сумнівів, оскільки в результаті її виконання

автором:

– запропоновано базовий склад, легуючі добавки та режими спікання для отримання нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю, що забезпечують збільшення поглинання випромінювання в інтервалі частот від 10 до 100 МГц;

– показано, що малі добавки оксиду заліза (понад стехіометрію) у складі нікель-цинкового фериту підвищує їх питомий електроопір до 10^5 – 10^6 Ом·м, забезпечуючи високий рівень поглинання випромінювання у досліджуваному частотному інтервалі;

– створено композиційні керамічні матеріали на основі славсонітової матриці, що характеризуються підвищеною міцністю та термостійкістю. Встановлено зниження дії електромагнітного випромінювання у діапазоні частот 10–100 МГц в середньому на 8,5 дБ;

– створено композиційні керамічні матеріали на основі керамічних мас для виготовлення личкувальної плитки зі збереженням естетичних характеристик, що забезпечує зниження напруженості електромагнітного поля у діапазоні частот 10–100 МГц в середньому на 7,0 дБ, що є достатнім для нівелювання побутового небажаного електромагнітного випромінювання і забезпечує ефективний захист біологічних і технічних об'єктів;

– встановлено можливість використання розробленого нікель-цинкового фериту як радіопоглинаючого наповнювача в полімерних композиціях, що мають високу актуальність із точки зору розробки маскувальних матеріалів.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Результати досліджень висвітлено у 12 наукових працях, зокрема 3 статті у наукових фахових виданнях України (одна одноосібна) та 9 тезах у матеріалах міжнародних конференцій. Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані праці повністю відображають основний зміст дисертаційної роботи 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.

Аналіз змісту і структури дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Кривобока А. В. складається з анотацій українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та 2 додатків. Загальний обсяг роботи становить 149 сторінок комп'ютерного тексту, з них, 4 сторінки додатків та 9 сторінок списку використаних джерел, який містить 80 найменувань. Текст дисертаційної роботи супроводжується 47 рисунками та 19 таблицями.

В **анотації** наведено основний зміст дисертаційної роботи автора (українська та англійська мова).

У **вступі** автором описано стан питання та обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та основні завдання досліджень для досягнення

мети, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, а також сформульовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено відомості щодо апробації результатів дисертаційної роботи, публікацій автора, показано зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, а також відзначено особистий внесок здобувача. Дисертантом наводяться відомості щодо структури та обсягу дисертаційної роботи.

У **першому розділі** автором виконано ґрунтовний критичний аналіз літературних джерел щодо сучасного стану питання створення радіопоглинаючих матеріалів різних типів, наведено інформацію про основні причини виникнення мікрохвильового поглинання та фізичні принципи послаблення електромагнітного випромінювання. Здобувачем детально висвітлено питання щодо основних джерел негативного ЕМВ, як побутового, так і військового (радіолокаційного), їхню потужність і частотний діапазон. Розглянуто технологічні особливості отримання феритів, а також проаналізовано їхні спеціальні властивості у взаємозв'язку зі структурою та фазовим складом. Результати аналізу дали змогу автору сформулювати мету, напрямки та завдання досліджень, що спрямовані на створення технології виготовлення нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю, придатного для створення композиційних радіопоглинаючих матеріалів різного призначення.

У **другому розділі** автор дисертації наводить характеристику сировинних матеріалів, що використовувалися для досліджень під час виконання дисертаційної роботи. Детально описано схему виготовлення лабораторних зразків із вказанням технологічних параметрів, а також методику теоретичних і експериментальних досліджень. Автором для оптимізації складів і пошуку оптимальних рішень використано методи математичного планування експерименту.

Представлені дані свідчать про високу кваліфікацію здобувача та намагання отримати максимальну кількість експериментальних даних за мінімальних витрат матеріальних ресурсів та часу.

У **третьому розділі** автором теоретично обґрунтовано вибір системи $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ як базової для отримання феритів, детально проаналізовано елементарні фазові трикутники у системі та вибрано основні склади для подальших досліджень. Важливим як з теоретичної, так і практичної сторін є глибоке вивчення і проведені фізико-хімічні розрахунки з метою встановлення субсолідусної будови досліджуваної системи, що є основою для подальшого розроблення феритовмісних композицій із високою діелектричною проникністю.

У **четвертому розділі** дисертації автором виконано значний об'єм досліджень щодо розроблення складів і технологічних особливостей отримання Ni-Zn феритів. Автором показано, що процес дезагрегації шихти під час помелу є одним із можливих способів отримання феритів із розширеним частотним діапазоном ефективного поглинання електромагнітного випромінювання. Ці дані переконливо підтверджені високими значеннями магнітної та діелектричної проникності феритових матеріалів, що пов'язано з формуванням

крупнозернистої структури. Здобувачем встановлена доцільність використання триполіфосфату натрію під помелу, що, своєю чергою, покращує технологічні властивості гранульованих порошків. Запропонована автором зміна базового складу ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) шляхом введення легуючих (CaO , TiO_2) та модифікуючої (Fe_2O_3) добавок дала змогу підвищити діелектричну проникність і сприяла збільшенню рівня поглинання випромінювання за частот менше ніж 100 МГц.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений важливому завданню – створенню композиційних радіопоглинаючих матеріалів на основі розробленого нікель-цинкового фериту. Автором запропоновано склади композиційної кераміки на основі славсоніту; композиційної кераміки для личкування стін в приміщеннях; полімерної композиції для виготовлення гнучких та облепшених елементів засобів маскування. Це завдання здобувач успішно вирішує за рахунок глибокого аналізу як структури, так і фазового складу кераміки. Дослідженнями підтверджено, що розроблені композиційні радіопоглинаючі матеріали відповідають низці фізичних та електрофізичних властивостей, які забезпечують їх придатність для застосування за основним функціональним призначенням.

У **шостому розділі** дисертаційної роботи автор наводить дослідження електродинамічних характеристик розроблених композиційних радіопоглинаючих матеріалів та рекомендації щодо їх використання в частотному діапазоні 10–100 МГц.

Висновки до розділів та за результатами дисертаційної роботи є ґрунтовними і повністю відображають результати виконаних досліджень, показують наукову новизну і практичне значення роботи.

У додатках наведена інформація про публікації за темою дисертаційної роботи та впровадження її результатів у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Ідентичність змісту анотацій та основних положень дисертації. Зміст анотацій українською та англійською мовами відображає зміст дисертації та в достатньому обсязі висвітлює її основні результати та висновки.

Академічна доброчесність. Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

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.

Зауваження та пропозиції до дисертаційної роботи:

1. У роботі не повною мірою обґрунтовано рішення про використання математичних методів для вирішення задач, поставлених у дисертації. Зокрема, в розділі 2 наведено методику розрахунку для повнофакторного експерименту, а для перевірки теоретичних досліджень та вирішення задачі оптимізації мас

композиційної радіопоглинаючої кераміки (розділ 5) наведено симплекс-гратчасте планування з використанням планів Шеффе.

2. У розділі 2 автор зазначає, що хімічний склад сировинних матеріалів визначений згідно з ГОСТ 21216.12-81. Цей нормативний документ втратив чинність, на його заміну прийнятий ГОСТ 21216.12-93.

3. У четвертому розділі наведено температурно-часовий режим синтезу нікель-цинкового фериту $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і час ізотермічної витримки 2 год, проте не вказано на підставі яких даних вони вибрані.

4. Існує певна неузгодженість результатів: на графіку рис. 4.7 наведено залежність впливу часу подрібнення феритового порошку у планетарному млині на щільність після його спікання за температури $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в п. 4.1 розділу 4 вказано, що порошки випалювали за $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Здобувач у дисертаційній роботі як легуючі добавки у складах порошків для синтезу фериту використав лише оксиди кальцію і титану. З тексту дисертаційної роботи не зрозуміло, на підставі яких даних був здійснений такий вибір добавок. На жаль, поза увагою залишається велика кількість інших ефективних добавок, як, наприклад, MgO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 тощо. Їхнє залучення до розгляду дало б змогу досягти більшої глибини узагальнення та підвищило б теоретичну цінність результатів.

Аналогічне зауваження виникає і до вивчення впливу поверхнево-активних речовин, оскільки наведено дослідження лише для триполіфосфату натрію і без повного описання його ефекту під час пресування.

6. У тексті дисертаційної роботи (розділ 5) автором не обґрунтовано вибір славсонітової матриці для отримання радіопоглинаючих матеріалів, не вказано джерело отримання славсоніту. Якщо славсоніт синтезовано в лабораторних умовах, то автор не зазначив конкретних технологічних параметрів його отримання. Крім того, відомо, що основною характеристикою славсонітової кераміки є стабільність електрофізичних властивостей в широкому температурному інтервалі (до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і більше), а ферити втрачають свої магнітні властивості вище температури Кюрі, що нижче на $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. У розділі 5 (ст. 98) автор описує якісний фазовий склад зразків, отриманих за різних температур. Однак, доцільно було б підтвердити це наведеними дифрактограмами вказаних зразків.

8. У тексті дисертаційної роботи мають місце деякі граматичні та стилістичні помилки.

Вказані недоліки мають рекомендаційний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної дисертаційної роботи. Наукова новизна, практичне значення результатів та їх апробація аргументовані, кількість публікацій цілком достатня.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота **Кривобока Андрія Вікторовича** на тему **“Композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі ферримагнітних з’єднань”**, подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за

спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія, є завершеною науково-дослідною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності вирішують важливу науково-практичну задачу розроблення складів нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю та композиційних радіопоглинаючих матеріалів на його основі з ефективним поглинанням в діапазоні 10–100 МГц.

Дисертаційна робота **“Композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі ферримагнітних з’єднань”** за актуальністю і новизною отриманих результатів, їхньою достовірністю й обґрунтованістю, науковою і практичною цінністю, повнотою викладення матеріалу в наукових публікаціях, структурою та обсягом 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 здобувач **Кривобок Андрій Вікторович** заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри хімічної
технології силікатів
Національного університету
“Львівська політехніка”
доктор технічних наук, професор

Ірина ЛУЦЮК

25.07.2024 р.

“Підпис доктора технічних наук, професора
Луцюк І. В. засвідчую”
~~Вчений секретар Національного університету
“Львівської політехніки”~~

Проректор з наукової роботи

Національного університету
“Львівська політехніка”



Богдан БРИЛИНСЬКИЙ