ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

Калішенко Юлії Русланівни на тему:

«Радіопрозора кераміка зі зниженими температурами випалу на основі системи RO (MgO, BaO) – Al_2O_3 – SiO_2», що подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань –16 Хімічна інженерія та біоінженерія)

Публічна презентація наукових результатів дисертації та її обговорення здійснювалось на засіданні кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів УДУНТ ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» (протокол № «_1_» від «_1_»_травня_ 2024 р.).

1. **Обґрунтування теми дослідження.**

З огляду на необхідність підвищення рівня обороноздатності і національної безпеки України одним з пріоритетних напрямів матеріалознавства є розробка склокристалічних і керамічних матеріалів-діелектриків, зокрема радіопрозорих, які володіють комплексом спеціальних властивостей і здатні задовольнити зростаючі потреби, в першу чергу, у військовій галузі, а також електронній техніці і радіоелектроніці. Радіопрозорі склокристалічні і керамічні матеріали застосовують для створення засобів радіосупроводу в ракетній техніці, зокрема, носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет різних класів. Такі матеріали повинні забезпечити надійність конструкції, необхідні діелектричні і термо-механічні характеристики, а також високу ерозійну стійкість та відносно низьку питому вагу.

Номенклатура термостійких склокристалічних і керамічних матеріалів радіотехнічного призначення є доволі широкою. Втім аналіз рівня функціональних можливостей різних видів склокристалічних і керамічних матеріалів показує, що на сьогодні в світовій практиці не існує матеріалів, які в

повній мірі задовольняють широкому комплексу вимог, що висуваються до надвисокочастотних радіопрозорих виробів ракетної техніки.

Для виготовлення носових антенних обтічників в Україні використовують кварцову кераміку, а також літійвмісні (сподуменові) ситал АС-418 і склокераміку. Кварцова кераміка, яка отримана з кварцового скла, при температурах вище 1200°С інтенсивно кристалізується. В результаті значно погіршується термостійкість. Тому для кварцової кераміки важко досягти високого ступеня спікання без погіршення її термічних показників. Як наслідок, через наявність пористості матеріал потребує додаткової герметизації для експлуатації в вологому середовищі. Крім того, кварцова кераміка відрізняється порівняно невисокими показниками механічної міцності. Використання склокристалічних матеріалів в системі Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2 дозволяє досягти високого ступеня спікання і наблизити щільність матеріалів до теоретичної. В той же час максимально допустима температура експлуатації таких виробів, як правило, не перевищує температуру 900°С, що суттєво обмежує номенклатуру ракетного озброєння.

Підвищення швидкостей і маневреності радіокерованих ракет потребує нових радіопрозорих матеріалів, які мають високу температуру експлуатації (≥1100°С) і комплекс необхідних функціональних властивостей. Тому перспективними серед склокристалічних і керамічних радіопрозорих матеріалів є матеріали, які отримані на базі безлужних алюмосилікатних систем, зокрема кордієритового і цельзіанового складу. Вони володіють одночасно необхідним рівнем діелектричних характеристик, високими показниками механічної міцності, термостійкості, а також стійкістю до дії високих температур, що в певній мірі визначає аеродинамічні характеристики літальних апаратів і точність керування ними.

В світовій практиці щільноспечені склокристалічні матеріали на основі кордієриту і цельзіану традиційно виготовляють за двома технологіями: класичною ситаловою і керамічною (порошковою), які передбачають високі температури варіння вихідних стекол (1600–1700°С). Для досягнення щільної

мікроструктури і покращення функціональних характеристик кордієритової і цельзіанової кераміки вводять модифікуючі добавки. Такі добавки діють за різними механізмами, інтенсифікуючи процес спікання при порівняно низьких температурах. В той же час відомі модифікуючі добавки не дозволяють досягти комплексу необхідних фізико-технічних показників.

Враховуючи вище викладене розроблення хімічних і речовинних складів та створення фізико-хімічних основ енергозберігаючої технології виготовлення нового класу вітчизняної радіопрозорої кераміки з регульованою мікроструктурою і фазовим складом для високоточного ракетного озброєння, здатної ефективно працювати в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання (вище 1100°C) при максимальному пропусканні електромагнітних хвиль в надвисокочастотному діапазоні визначає актуальність напрямку дисертаційних досліджень.

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

Проведені в дисертаційній роботі дослідження виконані на кафедрі хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій є частиною виконання завдань в рамках прикладних держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Фізико-хімічні основи технології надвисокочастотної радіопрозорої кераміки та захисних склометалокерамічних покриттів для авіаційної та ракетно-космічної техніки» (№ ДР 0120U101969), «Розроблення складів і технології виготовлення кордієритової кераміки для надвисокочастотної авіаційної і ракетної техніки та носіїв каталізаторів» (ДЗ №126-2022, № ДР 0122U200743), «Надвисокочастотна радіопрозора кераміка та легкоплавкі стекла в системі RO – R_2O_3 – SiO_2 для виробів ракетної та авіаційної техніки» (№ ДР 0123U102006), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

3. Наукова новизна отриманих результатів.

1. Доведено ефективну мінералізуючу дію LABS скла сподуменового складу на компоненти кордієритової і цельзіанової кераміки, що сприяє суттєвій інтенсифікації процесу спікання керамічних матеріалів і формуванню кристалічної фази α-кордієриту, а також забезпечує швидкий перехід гексагональної форми цельзіану в моноклінну форму. Фаза моноклінного цельзіану формується у вигляді плоско призматичних кристалів, розмір яких визначається вмістом LABS скла і температурою спікання. Тонкодисперсна кристалізація фази β-сподумену з вихідного LABS скла сприяє суттєвому зниженню ТКЛР керамічного матеріалу на основі кордієриту в цілому до $(12,4–17,8)\cdot10^{-7}$ °C^{-1}, а керамічного матеріалу на основі цельзіану до $(23,5–24,8)\cdot10^{-7}$ °C^{-1} і, як наслідок, забезпечує високу термічну стійкість на рівні 900–950°C.

2. Термодинамічними розрахунками визначено умови утворення кордієритової фази для реакцій в інваріантних точках системи $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$. Встановлено, що кордієрит є єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів стекол евтектичних складів М-1 і М-5, з підшихтовочними компонентами. Найбільш ймовірним є утворення кордієриту з мулітової фази, яка є продуктом перетворення метакаолініту. Рентгенофазовими дослідженнями повністю підтверджені результати термодинамічного аналізу, а саме: у випадку дотримання стехіометричного співвідношення єдиним кінцевим продуктом взаємодії компонентів дослідних евтектичних стекол MAS системи з підшихтовочними компонентами є кордієрит.

3. Встановлено, що введення частини компонентів кордієритової кераміки за допомогою порівняно легкоплавкого скла евтектичного складу, яке синтезоване в псевдопотрійній системі $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$, дозволяє отримати щільноспечений матеріал при температурі 1300°C. Змінюючи вміст скла можна управляти мікроструктурою і фазовим складом керамічних матеріалів. Зниження температури випалу кордієритової кераміки є наслідком рідкофазного спікання, а також утворення кордієритової фази за рахунок тонкодисперсної кристалізації

дослідного скла і енергійної взаємодії компонентів дослідного скла з кристалічними наповнювачами.

4. Встановлено, що єдиною кристалічною фазою дослідної кордієритової кераміки є α-кордієрит, який і формує її структурну матрицю. Кристали кордієритової фази після випалу кераміки формуються у вигляді плоских призм правильної форми з розміром переважно 1–3 мкм. Проміжки між кристалами кордієриту повністю заповнені скловидною фазою, яка забезпечує їх міцне сполучення і як наслідок однорідну і щільну мікроструктуру матеріалу.

5. Виявлений взаємозв'язок фізико-технічних властивостей кордієритової кераміки з технологічними параметрами її виготовлення (температурою випалу, вмістом MABS скла). Визначено, що більш значимим фактором, який впливає на фізико-технічні властивості кордієритової кераміки (окрім ТКЛР) є температура випалу.

6. Визначено особливості перебігу хімічних реакцій за участю компонентів стекол евтектичних складів системи $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Виявлено, що у випадку дотримання стехіометричного співвідношення кінцевим продуктом взаємодії компонентів евтектичних стекол В-4, В-5 і В-6 з підшихтовочними компонентами є цельзіанова фаза. Найбільш ймовірним є утворення цельзіану при взаємодії компонентів евтектичних стекол BAS системи з $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, який є продуктом дегідратації каолініту ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Встановлено, що ортосилікат барію у порівнянні з іншими силікатами барію проявляє найбільшу активність при взаємодії з підшихтовочними компонентами в напрямку утворення цельзіанової фази вже при температурі 750°C. При температурі 900°C відмічається активний перехід гексагональний цельзіан → моноклінний цельзіан.

7. Встановлено, що введення частини компонентів цельзіанової кераміки склом евтектичного складу псевдопотрійної системи $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ дозволяє суттєво інтенсифікувати процес формування кристалічної фази моноклінного цельзіану і отримати щільну мікроструктуру керамічного матеріалу при температурі 1450°C. Щільна однорідна мікроструктура цельзіанової кераміки формується за рахунок міцного сполучення плоско призматичних кристалів

моноклінного цельзіану, які мають гексагональну форму і розмір переважно 3–5 мкм, тонкими прошарками залишкової скловидної фази.

4. Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

Практичне значення одержаних результатів для авіаційної та ракетної галузей полягає у розробленні хімічного і речовинного складів надвисокочастотних радіопрозорих керамічних матеріалів на основі систем $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ і $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ для ракетної техніки, які за фізико-технічними показниками задовольняють вимогам ГОСТ 20419-83 (ОСТ 11 0309-86).

5. Використання результатів досліджень.

Розроблені склади надвисочастотної радіопрозорої кераміки дозволяють отримувати вироби різної складності форм. При цьому можуть бути використані всі традиційні методи формування, які застосовуються в керамічній технології. Мокрий спосіб приготування керамічної маси забезпечує її високий ступінь гомогенізації і, як наслідок, добру відтворюваність властивостей синтезованого матеріалу. Такі матеріали можна використовувати для виготовлення носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет різних класів, які працюють в умовах швидкісного високотемпературного нагрівання;

Розроблено технологічні інструкції на виготовлення надвисокочастотної радіопрозорої кераміки кордієритового і цельзіанового складу для носових антенних обтічників радіолокаційних головок самонаведення ракет, виготовлені експериментальні зразки носових антенних обтічників, а також проведені виробничі випробування кордієритової і цельзіанової кераміки при виготовленні носових антенних обтічників на Костянтинівському державному науково-виробничому підприємстві «Кварсит» ДК «Укрооборонпром», що підтверджуються актами виробничих випробувань та актами про виготовлення експериментальних зразків. Розроблені керамічні матеріали дозволяють розширити номенклатуру вітчизняних радіопрозорих матеріалів і підвищити їх робочі температури (понад 1100°С).

6. Особистий внесок здобувача.

Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової і патентної літератури; участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

7. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску.

Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 12 наукових працях, зокрема 7 статей у наукових виданнях, що індексуються в наукометричній базі даних Scopus, 3 статті у закордонних виданнях, 3 у матеріалах конференцій, 2 патенти України на винахід.

1. Synthesis and characteristics of celsian ceramic with the use of glass in the system Li_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Yu.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko, N.N. Sribniak // Functional materials. – 2020. – V. 27, № 6. – P. 174-181. – DOI: doi.org/10.15407/fm27.04.827.

(Здобувачем особисто визначено показники водопоглинання, відкритої пористості, температурного коефіцієнту лінійного розширення та механічної міцності дослідної кераміки, проаналізовано результати експериментальних досліджень).

2. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, D. Saltykov, N. Sribniak, V. Ivchenko, L. Savchenko // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2021. – № 58(4). – P. 483–494. – DOI: doi.org/10.1007/s43207-021-00125-5.

(Здобувачем особисто підготовлено зразки кордієритових композицій для подальших досліджень, проаналізовано результати проведених експериментів).

3. Features of formation of the celsian phase during firing of heat-resistant ceramics in the system $BaO–Al_2O_3–SiO_2$ / A.V. Zaichuk, Y.R. Kalishenko, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, S.A. Halushka, O.S. Savchenko, M.V. Nahornyi // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2022. – V. 3. – P. 26-32. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-26-32.

(Здобувачем особисто підготовлено зразки кераміки для експериментальних досліджень процесу формування цельзіанової фази при випаленні термостійкої кераміки в системі $BaO–Al_2O_3–SiO_2$, проаналізовано отримані результати з метою визначення особливостей формування фази цельзіану, підготовлено рукопис статті).

4 Ultra-high Frequency Radio-transparent Ceramics Of Celsian Composition Based on BaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 Glass: Microstructure, Physical And Technical Properties. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev, L. Rudnieva // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – Vol. 57, № 6. – P. 1183-1194. – URL: https://journal.uctm.edu/node/j2022-6/13_22-19_JCTM_57_6_pp1183-1194.

(Здобувачем особисто досліджено мікроструктуру та фізико-технічні властивості цельзіанової кераміки на основі системи BaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2).

5. Determining patterns in the formation of cordierite phase during the synthesis of density-sintered low-temperature ceramics based on glasses of the $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ system. / A. Zaichuk, A. Amelina, Y. Kalishenko, Y. Hordieiev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Vol. 6, № 12 (120). – P. 51-59. – DOI: https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.268140.

(Здобувачем особисто проаналізовано результати термодинамічного аналізу перебігу хімічних реакцій утворення кордієритової фази за участю компонентів евтектичних стекол системи $MgO–Al_2O_3–SiO_2$, сформульовано висновки).

6. Thermodynamic analysis of reactions of the celsian phase formation during the synthesis of thermal shock resistance ceramics based on eutectic glasses of the $BaO–Al_2O_3–SiO_2$ system. / O. Zaichuk, A. Amelina, Y. Hordieiev, Y. Kalishenko, et al.

// Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2023. – Vol. 3 – P. 63–71. – DOI: doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-63-71.

(Здобувачем особисто сформульовано мету та задачі досліджень, проаналізовано результати термодинамічних розрахунків).

7. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with MgO – Al_2O_3 – B_2O_3 –SiO_2 glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties / A.V. Zaichuk, A.A. Amelina, Y.S. Hordieiev, Y.R. Kalishenko // Open Ceramics. – 2023. – Vol. 15. – 100377. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100377.

(*Здобувачем особисто визначено фізико-технічні показники кордієритової кераміки, проведено аналіз експериментальних досліджень).*

8. Zaichuk A., Amelina A., Kalishenko Y., Sukha I. Peculiar features of synthesis of densely sintered radio-transparent ceramics of cordierite composition. // Abstract & proceeding book 4th EastWest Chemistry Conference (7-9 October, 2021, Kyiv). – Kyiv – 2021 – P. 103-104.

(Здобувачем особисто проведено аналіз науково-технічної літератури, встановлено особливості синтезу радіопрозорої кераміки кордієритового складу, підготовлено тези).

9. Калішенко Ю.Р., Амеліна О.В., Зайчук О.В. Тези міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7 червня 2022, Харків) «Особливості синтезу цельзіанової кераміки модифікованої склом в системі BaO – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2». – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2022 – С. 80. URL: https://science.kname.edu.ua/images/dok/konferentsii/2022/Tezy_2022/Konferencia_07_06_22_himiia.

(*Здобувачем особисто встановлено вплив введення модифікуючого скла синтезованого в системі BaO – Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 на властивості цельзіанової кераміки, підготовлені тези та представлено результати у вигляді виступу з доповіддю на конференції).*

10. Калішенко Ю.Р., Зайчук О.В., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. Особливості формування цельзіанової фази при випалі термостійкої кераміки в системі $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$. // Тези XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – Харків: Друкарик – 2023 – С. 45.

(*Здобувачем особисто здійснені дослідження фізико-технічних властивостей цельзіанової кераміки, підготовлені тези представлено результати у вигляді виступу з доповіддю на конференції).*

11. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Калішенко Ю.Р., Гордєєв Ю.С. Спосіб виготовлення щільноспеченої кераміки кордієритового складу. Пат. 127611 Україна: МПК C03C 10/00, C03C 10/08 (2006.01), C03B 32/02 (2006.01), C04B 35/01 (2006.01), C04B 35/195 (2006.01), C04B 33/28 (2006.01), C04B 35/64 (2006.01), C04B 111/80 (2006.01). № a202103315; заявл. 14.06.2021; опубл. 01.11.2023, Бюл. № 44/2023.

(Здобувачем особисто проведено експериментальні дослідження властивостей кераміки кордієритового складу, взята участь у підготовці патенту)

12. Зайчук О.В., Амеліна О.А, Гордєєв Ю.С., Калішенко Ю.Р. Цельзіанова кераміка: пат. 127552 Україна: МПК C03C 10/00, C03C 10/06 (2006.01), C03C 10/12 (2006.01), C04B 35/01 (2006.01), C03B 32/02 (2006.01), C04B 111/80 (2006.01). № a202104660; заявл. 12.08.2021; опубл. 04.10.2023, Бюл. № 40/2023.

(Здобувачем особисто досліджено склади цельзіанової кераміки та проаналізовано фізико-технічні параметри отримання цельзіанової кераміки, взята участь у підготовці патенту).

ВИСНОВОК

ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Калішенко Ю.Р. «Радіопрозора кераміка зі зниженими температурами випалу на основі системи RO (MgO, BaO) – Al_2O_3 – SiO_2», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за своїм науковим рівнем, практичною цінністю, повнотою змісту і послідовністю та впорядкованістю при викладенні проведених досліджень в дисертації і публікаціях, а також за оформленням повністю відповідає вимогам п.п. 5-8 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44, та відповідає напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми ДВНЗ УДХТУ зі спеціальності «161 Хімічні технології та інженерія».

Головуючий на засіданні
Завідувач кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів
докт. техн. наук, проф. Віктор ГОЛЕУС

Підпис проф. Голеуса В.І. засвідчую:

Начальник відділу кадрів УДУНТ Леся ШМАКОВА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ * Український державний університет харчових технологій * ЄДРПОУ 44165850 * ВІДДІЛ КАДРІВ