

## **Відгук офіційного опонента**

### **на дисертаційну роботу Ковбасюка Тараса Михайловича «Розробка склокерамічного матеріалу для удосконалення технології виготовлення плоских нагрівних елементів з підвищеними функціональними властивостями»**

#### **Актуальність теми дисертаційної роботи**

Одним із пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є створення нових склокристалічних матеріалів, випуск яких в індустріально розвинених країнах увесь час збільшується. Особливу увагу спеціалістів привертають склокерамічні матеріали на основі легкоплавких оксидних систем, які застосовують в якості покриттів на поверхні металів для захисту їх від корозії, окиснення та зносу за звичайних та підвищених температур. Ці матеріали також відомі завдяки підвищеним термо- та жаростійкості, опору до тертя, високій механічній та електричній міцності. Склокерамічні покриття застосовують для захисту деталей дизелів, газотурбінного устаткування, атомних реакторів, авіаційних приладів тощо. Перспективним є також їх застосування при виробництві плівкових нагрівних елементів для обігрівачів громадського та залізничного транспорту, теплових завіс у технологічних приміщеннях, побутових обігрівачів та ін. Натепер функціональні шари плівкових нагрівних елементів синтезують з використанням склоподібних паст, до складу яких входять дорогоцінні та токсичні метали. Крім того, під час виготовлення нагрівачів відбувається деформація нагрівного елемента, внаслідок чого його шари розтріскуються, а весь елемент виходить з ладу. Поверхня нагрівача відокремлюється від радіатора, що значно знижує коефіцієнт корисної дії приладу. Проблему можна вирішити, застосувавши склокерамічну систему  $PbO-B_2O_3-ZnO$  для отримання покриттів на плоских нагрівних елементах. Означена задача потребує комплексного дослідження закономірностей формування структури та властивостей діелектричних шарів на основі

цієї системи. Враховуючи важливість створення нового склокерамічного матеріалу з підвищеними функціональними властивостями, дослідження, виконані в дисертаційній роботі Т.М.Ковбасюка, спрямовані на удосконалення технології виготовлення покриттів плоских нагрівних елементів обігрівачів громадського та залізничного транспорту, є безумовно актуальні. Цей висновок також підтверджує зв'язок дисертації з планами науково-дослідних робіт Національного університету «Львівська політехніка» і її виконання в рамках держбюджетної науково-дослідної теми (державний реєстраційний №0116U004142).

### **Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна наукових положень, висновків, рекомендацій**

Достовірність експериментальних результатів, обґрунтованість наукових висновків і рекомендацій, які випливають із дисертаційної роботи Т.М.Ковбасюка, не викликають ніяких сумнівів. Дослідження виконані із залученням сучасного експериментального обладнання та комп'ютерної техніки. Заслуговує на увагу комплексний підхід автора до вирішення поставлених питань. Отримані результати корелюють із результатами інших дослідників. Вони апробовані на авторитетних міжнародних і національних науково-технічних конференціях, опубліковані в провідних вітчизняних фахових спеціалізованих виданнях та виданнях, що входять до наукометричних баз.

Дисертаційна робота Т.М.Ковбасюка складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи. Перший розділ містить літературний аналіз сучасного стану наукової діяльності в галузі створення нових склокристалічних матеріалів. Зокрема обґрунтовано необхідність розробки та впровадження покриттів на їх основі для виготовлення плоских нагрівних елементів із підвищеною експлуатаційною надійністю та зниженою вартістю. Опи-

сано історію створення ситалів, особливості їх об'ємної кристалізації, електрофізичні властивості. Особливу увагу приділено склярському методу отримання, що включає варку скла з шихти, формування покриттів і термічну обробку. Остання стадія забезпечує кристалізацію скла шляхом введення спеціальних каталізаторів. Зазначено, що термічну обробку зазвичай виконують за двохстадійним режимом. Температура першої стадії відповідає максимальній швидкості зародження центрів кристалізації. На другій стадії відбувається виділення кристалічної фази, яка визначає основні властивості ситалу. Наведено склад та властивості різноманітних склокристалічних матеріалів, у тому числі з вмістом оксидів свинця, цинку, кадмію, заліза, літію тощо. Описано склад, властивості та галузі застосування одного з найпоширеніших видів склокристалічних матеріалів – склоцементів. Зокрема детально охарактеризовано властивості та умови експлуатації склокристалічних припоїв. Наведено приклади створення захисних покриттів на основі склоемалевих матеріалів. Висвітлено особливості їх структури, властивостей, методи отримання. Зазначено перспективність застосування склокристалічних матеріалів на основі легкоплавкої системи  $PbO-B_2O_3-ZnO$ . Конкретизовано вплив кожного з оксидів у складі ситалів на їх структуру та властивості. Посилаючись на аналіз літературних джерел, обґрунтовано задачі досліджень, які потребують вирішення в дисертаційній роботі.

У другому розділі наведено хімічний склад порошків для синтезу склокерамічних покриттів  $PbO-ZnO-B_2O_3$ . Описано оригінальну лабораторну установку, що дозволяє оптимізувати режими термічної обробки поверхневих шарів. Визначено оптимальні режими термічної обробки, що забезпечують підвищення якості покриттів. Охарактеризовано задіяні методики дослідження структури, зокрема мікроструктурного, кількісного металографічного, мікрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного та фотоелектронного спектрометричного аналізів. Наведено відомості про методики випробувань на розрив (прямого відриву та зсуву) для визначення адгезійної міцності покриттів, а також про методики визначення міцності зчеплення за методом склеро-

метрії (сканування індентора). Описано метод оптичної тензометрії для визначення кутів змочування зразків рідинами та методику розрахунку вільної поверхневої енергії речовин. Детально охарактеризовано методики визначення теплофізичних характеристик зразків, а саме теплопровідності й температуропровідності із застосуванням методу лазерного спалаху, а також теплоємності й ентальпії із застосуванням методу синхронного термічного аналізу. Описано методи визначення електрофізичних властивостей покриттів, серед яких методики вимірювання пробивної напруги, діелектричної проникності, кута діелектричних втрат та питомого опору діелектричних покриттів.

Третій розділ присвячено дослідженню поверхні діелектричних покриттів на основі склокристалічної системи  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ , легованої оксидами Si, Al та Ba (марки СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88, СЦ 90). Зазначено, що профілограми поверхні покриттів, отримані за допомогою інтерференційного профілометра, свідчать про її однорідну мікротопографію голчастого типу. Визначено фазовий склад покриттів, а саме наявність у структурі дендритної кристалічної та аморфної фаз. Показано позитивний вплив оксиду ВаО на зменшення пористості покриттів. Із застосуванням методу рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено відсутність дифузійної перехідної зони на границі поділу між склокерамічним покриттям та підкладкою зі сталі 40Х13. Зроблено висновок про те, що зчеплення з підкладкою виникає завдяки проходженню електрохімічних процесів (подвійний електричний шар). Встановлено хімічний склад поверхні покриттів та його відповідність хімічному складу вихідної порошкової суміші. Для отримання підкладок рекомендовано застосовувати метод електролітичного травлення, який забезпечує максимальне зчеплення з покриттями.

У четвертому розділі подано результати визначення адгезійних та мікромеханічних властивостей покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88, СЦ 90. Зокрема описано результати випробувань на розрив (методами прямого відриву та зсуву), що дозволило визна-

чити верхню температурну границю відпалу не вище 460°C. За допомогою методу склерометрії виміряно коефіцієнти адгезії та показано, що найвищі їх значення досягаються у випадку синтезу покриттів на підкладках після механічного чи ручного шліфування. Визначено вплив шорсткості поверхні підкладок із сталі 40X13 на мікротвердість та модуль Юнга синтезованих покриттів. Зазначено, що найбільші значення цих характеристик притаманні покриттям, отриманим на шліфованих підкладках.

Для прогнозу зв'язку адгезійної міцності з вільною поверхневою енергією підкладок та склокристалічних покриттів визначено кути їх змочування шістьма рідинами. Показано, що за розрахованими значеннями вільної поверхневої енергії як поверхні підкладок з більшою шорсткістю, так і склокерамічні покриття з меншою шорсткістю характеризуються хорошими адгезійними властивостями.

У п'ятому розділі наведено результати вимірювання теплофізичних та електрофізичних властивостей покриттів на основі склокристалічних матеріалів марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 і СЦ 90 та підкладок 40X13 і АМг2. За допомогою синхронного термічного аналізу визначено температури фазових перетворень у вихідних порошкових сумішах та зроблено рекомендації щодо вибору оптимального режиму термічної обробки покриттів. На основі вимірювань відносного теплового розширення підкладок 40X13 і АМг2 обґрунтовано вибір сталеві підкладки для нанесення покриттів. Із посиланням на температурні залежності питомої теплоємності, теплопровідності, температуропровідності підтверджено правильність вибору підкладок 40X13 та склокристалічних покриттів  $PbO-V_2O_5-ZnO$  для виробництва плоских нагрівних елементів. Визначено вплив складу та товщини покриттів на їх електричну міцність. Наведено температурні залежності тангенса діелектричних втрат, діелектричної проникності, питомого опору досліджених покриттів. Зазначено, що найкращими електрофізичними властивостями володіє покриття на основі порошку СЦ 90-1 товщиною 60-90 мкм. Зроблено рекомендації щодо модернізації технологічного процесу виробництва плоских нагрівних елементів.

нтів. Описано результати промислових випробувань дослідного зразка, що підтвердили його високі експлуатаційні властивості.

Додатки містять перелік опублікованих праць за темою дисертації, акт про використання результатів досліджень за дисертацією, що підтверджує перспективність впровадження результатів роботи в умовах ТОВ «Проектно-конструкторське виробниче підприємство «КРЕДУВ»», акт про впровадження результатів роботи в навчальний процес кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка», копії 2-х патентів на корисну модель (№102986 і № 102872).

Ступінь новизни виконаних у дисертаційній роботі Т.М.Ковбасюка досліджень визначається тим, що більшість результатів отримана автором уперше. Серед них наступні:

- зв'язок складу склокристалічних покриттів на основі порошків марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 і СЦ 90 з шорсткістю їх поверхні;
- структура та пористість, елементний та фазовий склад покриттів на основі порошків марок СЦ 100-1, СЦ 90-1, СЦ 88 і СЦ 90;
- вплив режимів термічної обробки та попередньої підготовки поверхні підкладки на адгезійну міцність покриттів;
- зв'язок мікротвердості та модуля Юнга покриттів з мікротопографією поверхні підкладок;
- температури фазових перетворень у вихідних порошкових сумішах, визначені методом синхронного термічного аналізу;
- температурні залежності питомої теплоємності, теплопровідності, температуропровідності досліджених склокристалічних покриттів;
- вплив складу та товщини досліджених склокристалічних покриттів на їх електричну міцність;
- температурні залежності тангенса діелектричних втрат, діелектричної проникності, питомого опору досліджених покриттів;

– рекомендації щодо модернізації технологічного процесу виробництва плоских нагрівних елементів.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Окрім відзначених вище наукових результатів, наведених у дисертаційній роботі Т.М.Ковбасюка, необхідно вказати ще ряд її достоїнств, що мають практичне значення. Рекомендації щодо отримання на сталі 40Х13 діелектричного покриття на основі ситалоцементу марки СЦ 90-1 передані ТОВ «Проектно-конструкторське виробниче підприємство «КРЕДУВ»». Їх планують врахувати при модернізації технологічного процесу виробництва плівкових нагрівних елементів (акт № 47/07-17 від 20.07.17). Очікуваний економічний ефект від впровадження розробки становить 180000 гривень із розрахунку на 6000 нагрівних елементів. Результати роботи також впроваджені в навчальний процес кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка». За результатами роботи отримані 2 патенти на корисну модель (№102986 і №102872).

Таким чином, комплекс виконаних автором досліджень не обмежується лабораторними випробуваннями, а є корисний матеріал для застосування на практиці. Завдяки цьому дисертаційна робота Т.М.Ковбасюка є завершеною науковою працею.

### **Повнота викладення результатів дисертації в опублікованих працях**

Основні результати роботи повністю викладено в 17 наукових працях, з них 5 статей – у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 стаття – у фаховому виданні України, 9 публікацій за матеріалами доповідей на наукових конференціях, 2 патенти. Вони обговорювалися на 10 науково-технічних міжнародних конференціях та симпозиумах. Об'єм представленої дисертації, одержані нові результати, документи, що підтверджують практичне значення, рівень наукових публікацій свід-

чать про завершеність роботи в цілому і її важливість для науки й вітчизняної промисловості. Автореферат достатньо повно відображає зміст дисертації.

### **Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації і автореферату**

1. Хоча автор вважає, що зчеплення покриттів з підкладкою виникає завдяки проходженню електрохімічних процесів (подвійний електричний шар), на наш погляд, у роботі переконливо доведено, що зв'язок на границі поділу між дослідженими склокерамічними покриттями та сталеву підкладкою забезпечують у тому числі сили вандерваальсової (фізичної) взаємодії. Про це свідчать відсутність перехідної зони на границі поділу, розрахунки поверхневої енергії, зв'язок адгезійної міцності з шорсткістю поверхні та інші. З огляду на сказане, не зрозумілим є пояснення автором погіршення адгезійних властивостей покриттів після відпалу за температур, вищих  $460^{\circ}\text{C}$ , утворенням дендритної ліквідації (стор. 105). Цей фактор може суттєво вплинути лише за умови виникнення хімічної взаємодії на границі поділу. До того ж підвищення температури відпалу зазвичай забезпечує зменшення ступеня дендритної ліквідації.

2. У роботі не завжди просліджується зв'язок між структурою та властивостями покриттів. Бажано було б навести результати досліджень впливу складу та режимів термічної обробки покриттів на вміст кристалічної та аморфної фаз у структурі, розмір дендритних кристалів, ступінь дендритної ліквідації тощо. Крім того, не зайвим було б також уточнити, дендрити якої фази кристалізуються з аморфної фази після термічної обробки.

3. Цілком доречним виглядають розрахунки поверхневої енергії досліджених покриттів залежно від шорсткості їх поверхні, виконані на основі результатів вимірювання кутів змочування різними рідинами. Однак, окрім шорсткості поверхні, автору слід було б врахувати різну пористість покриттів, яка досягає у випадку покриття СЦ 100-1 майже 20% (табл. 3.2). Як відомо, цей чинник має помітний вплив уже за значення 10%.

4. У цілому висвітлення результатів роботи в дисертації справляє гарне враження як своєю послідовністю, так і чіткістю викладення. Проте слід за-



уважити щодо використання автором деяких термінів. Наприклад, «електрони-донори» та «електрони-акцептори» (стор. 78), хоча відомо, що донорами та акцепторами електронів бувають атоми хімічних елементів. Або «іон свинцю має 18-електронну зовнішню оболонку» (стор. 59), але атом свинцю має лише 4 електрони на зовнішній оболонці. Іноді також трапляються невдалі вирази, такі як «розплави, які мають кристалічну будову» (стор. 44), «джерело струму складається з міліамперметра» (стор. 86) та інші. Не зрозуміло також, що розуміє автор під температурою склоутворення в аморфному та в кристалічному стані (стор. 138).

5. Серед зауважень щодо оформлення роботи слід вказати на наступні. Сумарний вміст елементів у складі покриттів іноді перебільшує 100% (табл. 1.2, 1.6, 2.1). Не вказана розмірність питомої поверхні пор (табл. 3.2) або вона вказана не в одиницях  $\text{SI}$  (табл. 1.1). Одиниці вимірювання питомого опору записані як  $\text{lg Om}\cdot\text{m}$  (табл. 1.4-1.5), хімічної стійкості як  $\text{мас. \%}$  (табл. 1.5), а густини як  $\text{кг/м}$  (табл. 1.4). На рис. 5.5-5.7 криві температурної залежності для  $\text{AMg2}$  проведені без урахування точності вимірювань. Іноді позначки точності вимірювання величин відсутні (рис. 5.11-5.12). На рис. 4.2 не вказано збільшення зображення, а рис. 4.7 та табл. 4.3 дублюють одна іншу.

### **Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам**

Зроблені зауваження не мають принципового характеру, який би стосувався суті дисертаційної роботи. В цілому можна заключити, що дисертантом отримані нові наукові результати, що дозволило вирішити важливу науково-технічну задачу, яка полягає у модернізації технологічного процесу виробництва плівкових нагрівних елементів на основі дослідження закономірностей формування структури та властивостей нових склокерамічних покриттів на основі системи  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  з підвищеними адгезійними, мікромеханічними, теплофізичними та електрофізичними характеристиками.

На підставі вищесказаного можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Ковбасюка Тараса Михайловича відповідає всім вимогам п.11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, затвердженими постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р. та №1159 від 30.12.2015 р. до актуальності, методичного рівня, змісту, наукової новизни, практичного значення, оформлення тощо, є закінченою кваліфікаційною науковою роботою, а її автор Ковбасюк Тарас Михайлович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство».

Офіційний опонент –

професор кафедри експериментальної фізики

та фізики металів Дніпровського

національного університету ім. О.Гончара,

доктор технічних наук



О.В.Сухова

Підпис О.В.Сухової підтверджую –

Вчений секретар Дніпровського

національного університету ім. О.Гончара,

кандидат фізико-математичних наук



Т.В.Ходанен