

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. Францевича



**ГЕТЬМАН ОЛЬГА ІВАНІВНА**

УДК 621.762:621.385.733

**КЕРУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИМИ ПЕРЕТВОРЕННЯМИ В  
ІМПРЕГНОВАНИХ МЕТАЛОПОРИСТИХ КАТОДАХ ТА КЕРАМІЧНИХ  
МАТЕРІАЛАХ ПІД ДІЄЮ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ТА НВЧ ПОЛЯ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

**Науковий консультант:** академік НАН України, доктор технічних наук, професор  
**Скороход Валерій Володимирович,**  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач відділу фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор  
**Лобода Петро Іванович,**  
Національний технічний університет України „КПІ”, МОН України, декан інженерно-фізичного факультету, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії;

доктор технічних наук, професор,  
**Семченко Галина Дмитрівна,**  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, МОН України, м. Харків, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей;

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Нищенко Михайло Маркович**  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу електронної структури і електронних властивостей

Захист відбудеться “ 29 ” червня 2016 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий “ 27 ” травня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03,  
кандидат технічних наук



О.В. Хоменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Одним із актуальних напрямків сучасної порошкової металургії є розв'язання науково-технічної проблеми керування процесами структурних і фазових перетворень під дією високих температур та надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного поля при створенні нових матеріалів з оптимальним поєднанням властивостей для заданих умов експлуатації. Потреба в потужних і довговічних НВЧ електровакуумних приладах (НВЧ ЕВП) для космічного зв'язку, радіолокаційних і навігаційних станцій, систем радіопротидії, а також в газорозрядних приладах ставить завдання розширення діапазону характеристик термоелектронних імпрегнованих металопористих катодів (МПК).

В останні роки у світі проводяться інтенсивні дослідження скандатних ScBa-МПК, що характеризуються більш високими емісійними характеристиками при нижчій на 150–300 град робочій температурі порівняно з традиційними вольфрам-барієвими WBa-МПК. Однак такі недоліки цих катодів, як сильна залежність густини струму емісії від напруженості електричного поля, емісійна неоднорідність емітуючої поверхні та нестабільність і низька відтворюваність емісійних характеристик, не дозволяють перейти до їх застосування в НВЧ ЕВП. Вагомий внесок у створення технологій і фізичних моделей роботи МПК різного типу здійснили вчені із різних країн світу: I. Brodie, R.O. Jenkins, E.C. Rittner, R. Forman, P. Palluel, J. Hasker, G. Gartner, G.A. Haas, C.E. Meloney, B.C. Lamartine, S. Yamamoto, S. Tagushi, Л.Н. Добрецов, Н.Д. Моргуліс, Б.Ч. Дюбуа, А.В. Дружинін, В.Ф. Шнюков, В.І. Капустін, Л.А. Ашкіназі та ін. Однак численні експериментальні та теоретичні дослідження поки не дали однозначної відповіді щодо механізму роботи МПК, методологічно не охоплюють усіх аспектів багатofакторного впливу хімічного складу і умов виготовлення МПК на формування складу і структури його емітуючої поверхні і не показують загальної картини взаємозв'язку всіх фізичних процесів в них.

Перспективи використання НВЧ випромінювання не обмежуються розробкою МПК для НВЧ ЕВП, а є подальшим стимулом для розвитку мікрохвильових технологій виготовлення порошкових керамічних матеріалів. Високотемпературна обробка іонних і іонно-ковалентних матеріалів в НВЧ полі з частотою 24 ГГц і вище – це нова технологія, що дозволяє розширити методи одержання кераміки, знизити характерні значення температури і тривалості процесів синтезу різноманітних сполук і ущільнення порошків при спіканні. Значний внесок в розв'язання фундаментальних і прикладних проблем взаємодії НВЧ поля з різноманітними речовинами і в розвиток мікрохвильових технологій зробили W.H. Sutton, D.E. Clark, J.D. Katz, M.A. Janney, Ю.В. Биков, К.І. Рибаків, В.Є. Семенов, D.K. Agrawal, E.A. Olevsky, А.С. Ванецев, Ю.М. Анненков, А.С. Івашутенко, Ю.І. Бохан та ін. Незважаючи на значний прогрес в експериментальних дослідженнях процесів одержання керамічних порошкових матеріалів в умовах НВЧ нагрівання (НВЧН), жодна із запропонованих гіпотез про взаємодію НВЧ поля з речовинами не змогла

дати ефективних фізико-технологічних принципів керування процесами фазових і структурних перетворень при спіканні порошків, які б дозволили надійно отримувати конкурентоздатні матеріали з прогнозованими властивостями. Тому до цього часу ця технологія не знайшла застосування в промисловості. Розв'язок даної проблеми гальмується відсутністю чіткого розуміння додаткових умов, що виникають в результаті взаємодії НВЧ поля з порошковими гетерофазними матеріалами на структурних рівнях різного масштабу.

З огляду на вищевикладене, **актуальність** даної роботи полягає в розробці науково-технологічних основ керування процесами фазових і структурних перетворень для виготовлення високоемісійних і довговічних скандатних імпрегнованих ScBa-МПК нового покоління та для одержання порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями в умовах НВЧН.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація відповідає основним науковим напрямкам роботи Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконана в рамках планових держбюджетних, цільових тем, проектів ДФФД України і міжнародних грантів: Державні бюджетні теми: 0193U028037 “Разработка технологии получения вольфрамовых порошков и каркасов с регулярной структурой и эмиссионноактивных веществ с добавками оксида скандия для металлопористых катодов“, (1992–1994 рр.); 0107U000162 “Дослідження впливу запрограмованих механічних, фізичних та хімічних факторів на термодинамічні параметри процесів масопереносу і еволюцію структури при спіканні багатофазних матеріалів різної хімічної природи, призначених для експлуатації в екстремальних умовах” (2007–2010 рр.), цільова тема “Розробка фізико–технологічних основ мікрохвильового синтезу композитів на основі компонентів з взаємною розчинністю та вивчення залежності їх електричних властивостей на постійному та змінному струмі від параметрів мікроструктури” (2012–2016 рр.); проекти ДФФД України: 0197U018490 “Вивчення впливу оксида скандія на емісійні властивості катодних матеріалів (1997–2000 рр), 0101U006870 “Вивчення механізму емісії високострумних імпрегнованих скандатних катодів ” (2001–2006 рр.); проект ДФФД України і ФФДР 0111U004967 “Вплив мікрохвильового випромінювання на процеси масопереносу, формування і перебудови дефектних структур в напівпровідникових і керамічних матеріалах (2011–2012 рр.); Європейські гранти: INTAS № 96-2108 “Розробка процесів НВЧ спікання високотемпературної кераміки на основі нітриду кремнію” (1998–2000 рр.) і INTAS 03-51-5345 “Нетермічні ефекти мікрохвильових процесів в сучасних матеріалах” (2004–2005 рр.).

Автор дисертації брала безпосередню участь у виконанні вказаних тем і проектів як відповідальний виконавець.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розробка технології виготовлення термоелектронних скандатних ScBa-МПК нового покоління та оптимізація процесів спікання і синтезу керамічних матеріалів під дією НВЧ поля на

основі встановлення закономірностей структурно-фазових перетворень і еволюції структурно-чутливих властивостей при виготовленні і експлуатації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання за двома основними напрямками досліджень:

**1.** Розробити принципи структурної інженерії при проектуванні і виготовленні високоемісійних і довговічних МПК, що передбачає:

- встановлення взаємозв'язку емісійних характеристик традиційних WВа-МПК і скандатних ScВа-МПК із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу – із складом і структурою емітерного шару адсорбованих речовин, фазовим складом емісійно-активної речовини (ЕАР), мікроструктурою W- і W–Re-каркасів і плівок на основі систем Os–W і Os–Ir;

- виявлення впливу структурно-фазових перетворень на емісійні характеристики МПК при випробуваннях на довговічність та визначення шляхів збільшення довговічності МПК;

- мікроструктурне проектування і розробку технології виготовлення ScВа-МПК.

**2.** Встановити закономірності дії НВЧ поля на процеси масопереносу та структурно-фазові перетворення в керамічних матеріалах з іонним та іонно-ковалентним зв'язком та різним типом фізико-хімічної взаємодії компонентів, що передбачає:

- вивчення дії НВЧ поля на процеси дифузійної взаємодії, структурно-фазові перетворення при спіканні порошкових сумішей  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3:\text{SrTiO}_3$ ,  $3\text{Y}_2\text{O}_3:5(\text{Al}_2\text{O}_3+3\% \text{Y-TZP})$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4+1,5\% \text{Al}_2\text{O}_3+2,5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  та відпалі дифузійних пар спечених матеріалів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ ;

- розробку науково-технологічних основ процесів синтезу і спікання порошків керамічних матеріалів в умовах НВЧН.

**Об'єкти дослідження** – процеси структурно-фазових перетворень в термоелектронних імпрегнованих МПК, явище впливу НВЧ поля на процеси масопереносу і структурно-фазові перетворення в керамічних матеріалах з іонним та іонно-ковалентним зв'язком та різним типом фізико-хімічної взаємодії компонентів при високих температурах.

**Предмет дослідження** – закономірності структурно-фазових перетворень на різномасштабних структурних рівнях та формування емісійних характеристик в традиційних і скандатних імпрегнованих МПК при їх виготовленні і випробуванні на довговічність, закономірності процесів масопереносу і структурно-фазових перетворень при спіканні порошкових сумішей  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3:\text{SrTiO}_3$ ,  $3\text{Y}_2\text{O}_3:5(\text{Al}_2\text{O}_3+3\% \text{Y-TZP})$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4+1,5\% \text{Al}_2\text{O}_3+2,5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  та відпалі дифузійних пар спечених матеріалів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  при високих температурах та під дією НВЧ поля.

**Методи дослідження** – рентгенофазовий аналіз; мікрорентгеноспектральний аналіз (МРСА); визначення емісійних характеристик МПК в діодах в плоско-паралельній системі катод–анод в імпульсному режимі; електронна Оже-спектрометрія; фрактографія та мікроелектронографія; кількісний металографічний аналіз мікроструктури за допомогою комп'ютерної програми обробки і аналізу зображень SIAMS-600; визначення питомої поверхні порошків і пористих зразків методом теплової десорбції азоту; аналіз порової мікроструктури методами Баруса–Бехгольда і ртутної порометрії; визначення твердості за методом Віккерса  $HV$  та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень (тріщиностійкості)  $K_{Ic}$  за методикою Еванса; петрографічний аналіз; високотемпературний диференціальний термічний аналіз.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у наступному.

1. *Вперше сформульовані* наукові принципи структурної інженерії високоемісійних і довговічних МПК, на основі яких запропоновано конкретні етапи проектування МПК і керування процесами фазових і структурних перетворень на структурних рівнях різного масштабу: 1) оптимізація складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин для одержання заданих емісійних характеристик; 2) забезпечення стабільності складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин при експлуатації протягом тривалого часу шляхом постачання активних речовин із металевих каркасів з постійною швидкістю; 3) створення додаткового мезоскопічного структурного рівня в МПК – плівки з нанорозмірною структурою і гетерофазним складом; 4) підвищення термостабільності мікроструктури і збереження конструкційних розмірів металевих каркасів; 5) оптимізація складу емісійно-активної речовини за емісійними характеристиками, фазовим складом і гігроскопічністю.

2. *Вперше здійснено* мікроструктурне проектування ScBa-МПК, який складається з двох частин – поверхневої (мезоструктурний рівень) і об'ємної (мікроструктурний рівень). Завдяки створенню додаткового мезоскопічного структурного рівня – плівки з нанорозмірною і гетерофазною структурою, склад якої близький до складу об'ємної частини катоду, досягнуто значне зниження роботи виходу і збільшення довговічності ScBa-МПК.

3. *Вперше встановлено* принципові відмінності процесів дифузійного масопереносу в дифузійних парах  $Cr_2O_3$  і композиту  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  при НВЧН порівняно з традиційним нагріванням (ТН) при температурі 1973 К, які полягають у збільшенні вкладау дифузії іонів  $Cr^{3+}$  уздовж границь зерен  $Al_2O_3$  з обмеженим відтоком в їх об'єм, що узгоджується з більшою об'ємною долею границь зерен в  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$ . Ймовірною причиною цього є дія НВЧ поля на шар об'ємного заряду на границях зерен або границях розділу фаз, що виникає в іонних кристалах внаслідок незбалансованого розподілу точкових дефектів. Така дія може викликати підвищення температури в області границь зерен відносно їх об'єму і сприяти переважному масопереносу вздовж границь зерен. При ТН основним механізмом масопереносу є взаємна об'ємна дифузія.

4. Виявлено активуючу дію НВЧ поля на процес конкурентного росту фаз в дифузійній парі  $Y_2O_3$  і  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$ , що полягає в прискореному рості фази ітріюалюмінієвого гранату  $Y_3Al_5O_{12}(YAG)$ , швидкість росту якої при температурі відпалу 1973 К зростає більш ніж в 30 разів порівняно зі швидкістю її росту при ТН. *Вперше встановлено* механізм дії НВЧ поля на прискорений ріст фази YAG, який ґрунтується на збільшенні дифузійної проникності границь зерен в  $Al_2O_3$  і зростанні вкладу масопереносу уздовж границь зерен, що сприяє росту фази YAG в обох оксидах завдяки зустрічним потокам іонів  $Al^{3+}$  і  $Y^{3+}$ , тоді як при ТН фаза YAG утворюється тільки в оксиді  $Y_2O_3$  при уніполярній дифузії іонів  $Al^{3+}$  в  $Y_2O_3$ . Запропонований механізм узгоджується із отриманими даними про зниження температур фазових перетворень  $Y_4Al_2O_9 \rightarrow YAlO_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}$  в порошковій суміші оксидів  $3Y_2O_3:5(Al_2O_3+3\%Y-TZP)$  на 100–300 град при НВЧН у порівнянні з відповідними температурами при ТН.

5. Встановлено, що в умовах НВЧН процеси ущільнення і  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перетворення при спіканні порошків  $Si_3N_4$ -кераміки з добавками  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  і  $Yb_2O_3$  починаються при температурах на 100–150 град нижчих в порівнянні з температурами, характерними для ТН. *Вперше визначено* механізм комплексної дії НВЧ поля на прискорення цих процесів, який полягає у появі рідкої фази з іонною провідністю в результаті селективного поглинання НВЧ енергії вторинними склоподібними фазами, наступному виникненні в ній вихрових потоків та у механічній дії НВЧ поля на частинки твердої фази. Цей механізм викликає оновлення міжфазної поверхні, збільшуючи швидкість процесів розчинення–осадження і ротаційного перегрупування частинок  $Si_3N_4$  на початкових стадіях ущільнення, внаслідок чого відбувається зміна дифузійного процесу рідкофазного спікання на дифузійно-кінетичний.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Створено науково-практичні принципи проектування і виготовлення високоемісійних і довговічних МПК та порошкових керамічних матеріалів з іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку в НВЧ полі.

2. Розроблено технологію виготовлення високоемісійного і довговічного ScBa-МПК на основі мікроструктурного проектування, на яку отримано патент України. Розроблено ТУУ і ТІ на емісійно-активну речовину для ScBa-МПК на основі алюмоскандату барію-кальцію  $2,4BaO \cdot 0,6CaO \cdot 0,1Sc_2O_3 \cdot 0,9Al_2O_3$  з високою відтворюваністю емісійних характеристик і з низькою гігроскопічністю. Технології виготовлення ScBa-МПК закладені в основу розробок нових зразків новітньої техніки, що підтверджено актом випробування Державного підприємства науково-дослідного інституту "Оріон" Міністерства промислової політики.

3. Результати експериментальних випробувань ScBa-МПК показали їх високу ефективність за щільністю струму і стійкістю конструкції до термоциклів, підвищення ресурсу катодів та довели перспективність їх використання в потужних електроракетних двигунах космічних апаратів, що підтверджено актом

випробування Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут" МОН України.

4. Удосконалено технологію одержання стабільних W-каркасів, в якій на відміну від існуючої технології їх виготовлення із порошків W марки ВЧДК використовується порошок вольфрамовий марки ВА з регламентованою дисперсністю.

5. Одержано в умовах НВЧН керамічні композиційні матеріали на основі YAG і  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки з мікроструктурами, які принципово неможливо досягти при ТН.

6. Отримано відомості про дифузійні характеристики (коефіцієнти об'ємної і ефективної дифузії, величини дифузійної проникності границь зерен) в  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ , YAG і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , які важливі для цілеспрямованої побудови технологічних процесів створення матеріалів з покращеними функціональними властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Створення наукового напрямку, вибір об'єктів дослідження здійснено здобувачем спільно з науковим консультантом академіком НАН України, д.т.н., проф. В.В. Скороходом. Здобувачем визначено мету, задачі і методи дослідження, організацію та проведення експериментальних робіт. Здобувачем самостійно проведено літературний пошук та аналіз проблем фазових і структурних перетворень при спіканні і синтезі порошкових керамічних матеріалів в НВЧ полі, аналіз багатофакторного впливу хімічного складу на емісійні характеристики МПК. Усі експериментальні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно або за його безпосередньої участі у співробітництві з колегами із ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України (ІПМ), Державного підприємства науково-дослідного інституту "Оріон" (НДІ "Оріон"), радіофізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (КНУ), фізичного факультету Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (ХНУ) та Інституту прикладної фізики Російської АН (ІПФ). Дослідження емісійних характеристик МПК і випробування їх на довговічність проведено спільно з н.с. З.П. Рудь і пров. інж. М.Я. Васильчуком (НДІ "Оріон"). Електронну Оже-спектрометрію МПК виконано к.ф.-м.н. О.Є. Лушкіним і к.ф.-м.н. І.І. Бехом (КНУ). Зйомку і розшифровку дифрактограм проведено спільно з д.ф.-м.н. М.В. Карпечем (ІПМ), к.ф.-м.н. А.А. Сорокіним (ІПФ) і н.с. М.Г. Андреевою (ІПМ). Експерименти з НВЧН зразків керамічних матеріалів в гіротроні виконано разом із співробітниками ІПФ: к.ф.-м.н. Ю.В. Биковим, к.ф.-м.н. А.Г. Єремєєвим, к.ф.-м.н. С.В. Єгоровим, н.с. В.В. Холопцевим і н.с. І.В. Плотніковим. МРСА зразків проведено спільно із н.с. А.В. Самелюком і н.с. В.П. Смирновим (ІПМ). Експерименти з ТН зразків керамічних матеріалів виконано разом з ст.н.с. П.Я. Радченко (ІПМ). Зразки для досліджень  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y-TZP}$  одержано разом з д.х.н. О.В. Шевченко (ІПМ). Петрографічні дослідження проведені н.с. З.О. Зайцевою (ІПМ). Високотемпературний диференційний термічний аналіз (ВДТА) здійснено гол. технол. В.Г. Стратьєвим (ІПМ). Аналіз порової мікроструктури методом ртутної порометрії здійснено д.т.н. В.В. Панічкіною (ІПМ); визначення твердості за методом Віккерса і коефіцієнту



тріщиностійкості за методикою Еванса виконано разом з к.ф.-м.н. С.І. Чугуновою (ІІМ). Автором самостійно розроблено ТУУ і ТІ виготовлення емісійно-активної речовини для ScBa-МПК. Механізми впливу НВЧ поля на дифузійні процеси в керамічних матеріалах запропоновано спільно з науковим консультантом академіком НАН України, д.т.н., проф. В.В. Скороходом і д.ф.-м.н. Л.Н. Парицькою (ХНУ). Здобувачем самостійно узагальнено і систематизовано результати досліджень взаємозв'язку емісійних характеристик МПК різних типів із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу з позицій концепції ієрархії структурних рівнів в неорганічних матеріалах на основі запропонованої матеріалознавчої парадигми. Здобувачем самостійно розроблено науково-практичні підходи до реалізації принципів структурної інженерії при проектуванні і виготовленні високоемісійних і довговічних МПК та при спіканні порошкових керамічних матеріалів з іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку в умовах НВЧН. Узагальнення отриманих результатів, їх інтерпретація і висновки виконано здобувачем і обговорено з науковим консультантом академіком НАН України, д.т.н., проф. В. В. Скороходом.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи повідомлені на міжнародних симпозіумах, конференціях та семінарах, серед яких: XXII конференція по эмиссионной электронике (РАН, МИФИ, 1994); Международная конференция «Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии» (Киев, Украина, 1997); Международная конференция «Перспективные материалы» (Киев, Украина, 1999); International Conference "Advanced materials" Symposium A investigations, technologies and perspectives (Kiev, 1999); 8 Int. Conf. on Microwave and High Frequency Heating (Bayreuth, 2001); Euro Ceramics VII: 7th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (Brugge, Belgium, 2001); Международная конференция "Передовая керамика – третьему тысячелетию", (Киев, 2001); Sekond Int. Conf. "Materials and Coating for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Production and Utilisation" (Kiev, 2002); Международная конференция «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике» (Киев, 2003); The 5th International Vacuum Electron Sources Conference (Beijing, China, 2004); III, IV, V, VI, VII, VIII Международные конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Автономная республика Крым, Украина, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014); Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы» (Киев, Украина, 2005); I, II, III Международные конференции «High Mat Tech», (Киев, Украина, 2007, 2009, 2011); 11th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (Editura Universității din Oradea, 2007); International Conference on Sintering (Kiev, Ukraine, 2009); II і IV Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2010, 2015); Международная конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом - 2011»,

(Минск, БГУ, 2011); III Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (Киев, 2012); Международная конференция «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра» (Киев, Украина, 2012); 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications (Hillon Long Beach, California, USA, 2012).

**Публікації.** Матеріали дисертації у повній мірі викладені в 33 наукових працях, з них 20 – у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (SCOPUS, EBSCO, Ulrich's International Periodicals Directory, ELSEVIER та ін.), 3 – у журналах і збірниках України, що є фаховими у галузі технічних наук, 1 патент України на винахід та 8 публікацій за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 311 найменувань і додатків. Повний обсяг роботи становить 413 сторінок, вона включає 290 сторінок тексту, 152 рисунки, 49 таблиць і 5 додатків.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** розкрито наукову проблему керування процесами структурних і фазових перетворень та створення заданих властивостей при виготовленні високоемісійних і довговічних імпрегнованих МПК та керамічних матеріалів в умовах НВЧН методами порошкової металургії, обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи. Поставлено мету і завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації результатів дослідження, окреслено особистий внесок автора.

У **першому розділі роботи** здійснено аналіз наукових праць, що дають уявлення про сучасний стан вивчення процесів структурно-фазових перетворень та формування функціональних характеристик при виготовленні МПК різного типу та при одержанні порошкових керамічних матеріалів в умовах НВЧН. Розглянуто основні етапи розвитку матеріалознавчих парадигм як моделей постановки проблем та їх розв'язку при створенні матеріалів із заданими властивостями. На основі проведеного аналізу визначено мету і завдання дисертаційної роботи.

**Другий розділ роботи** присвячено методології дослідження традиційних WВа-МПК і скандатних ScВа-МПК на основі запропонованої матеріалознавчої парадигми "елементний і фазовий склад ↔ технологія ↔ багаторівнева структура різного масштабу ↔ емісійні характеристики ↔ умови експлуатації (випробування на довговічність) ↔ деструкція багаторівневої структури ↔ деградація емісійних характеристик", що ґрунтується на принципах структурної інженерії і концепції ієрархії структурних рівнів в неорганічних матеріалах.

Імпрегновані МПК виготовлено шляхом просочування пресованого металевого каркасу емісійно-активною речовиною. Для виготовлення каркасів

використовували попередньо оброблені порошки W марки ВЧДК з середнім розміром частинок  $D_q=4$  мкм, W марки ВА з  $D_q=6$  і 8 мкм та суміші порошоків W–50Re і W–80Re. Пористість W- і W–Re-каркасів становила 22 і 35%, відповідно. Синтез ЕАР здійснено при температурах 1573–1623 К на повітрі. Для WВа-МПК використовували ЕАР складу  $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Скандатні ScВа-МПК виготовлено за різними технологіями, в яких добавки  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  введено в каркас, ЕАР або плівку. Плівку на робочу поверхню МПК нанесено методом катодного розпилення в середовищі інертного газу (Аг, Хе.  $\text{N}_2$ ) в постійному полі на установці іонно-плазмового напилювання.

Основою методології аналізу впливу НВЧ поля на процеси дифузійного масопереносу та структурно-фазові перетворення були порівняльні дослідження цих процесів в ідентичних зразках керамічних матеріалів в умовах НВЧН і ТН при однакових температурно-часових режимах. Для дослідження вибрано матеріали з іонним і іонно-ковалентним зв'язком та різним типом фізико-хімічної взаємодії: систем з необмеженою розчинністю компонентів  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ ; евтектичних систем з незначною розчинністю і систем з проміжними фазами  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ , які слід розглядати як модельні об'єкти, що суттєво розрізняються за своїми електрофізичними властивостями. Дослідження проведено як на порошкових матеріалах, так і на дифузійних парах з різним вихідним структурним станом. Експерименти з НВЧН зразків керамічних матеріалів виконано на спеціалізованій гіротронній установці при частотах 24 і 30 ГГц. ТН зразків проведено в трубчатій прохідній печі з вольфрамовим муфелем і у вакуумній печі.

Описано методи дослідження структурних і фазових перетворень і властивостей МПК і керамічних матеріалів.

**В третьому розділі роботи** досліджено і встановлено взаємозв'язок емісійних характеристик із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу в WВа-МПК і ScВа-МПК після термоактивації і в процесі випробувань на довговічність.

*Аналіз ієрархії структурних рівнів імпрегнованого МПК і керованих ними фізико-хімічних і емісійних характеристик.* МПК – це багатофазний металокерамічний ієрархічний матеріал, що при робочих температурах (1100–1500) К у вакуумі ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$ ) Па є взаємодіючою системою на основі W–BaO–CaO– $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яка забезпечує задані емісійні характеристики шляхом формування при високотемпературній активації необхідного складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин та його підтримання (відтворення) в процесі експлуатації. Емітерний шар утворюється завдяки масопереносу та адсорбції на поверхні W продуктів реакції між W і ЕАР. Електронну емісію слід розглядати як результат ієрархічно взаємообумовлених фізико-хімічних взаємодій і структурних перетворень при робочих температурах на структурних рівнях МПК різного

масштабу. Основними структурними рівнями в МПК є електронний, атомно-молекулярний, наноструктурний, мезо-, мікро- і макроскопічний.

Фізичною характеристикою *електронного структурного рівня* МПК є електронна структура комплексу “адсорбовані атоми і молекули (емітерний шар) – метал W (Re, Os Ir)”. Кількісною характеристикою електронного структурного рівня є ефективна термоелектронна робота виходу електронів  $\phi_{\text{еф}}$ , що визначається величиною потенційного бар'єру цього комплексу. *Атомно-молекулярний структурний рівень* характеризується хімічним складом адсорбованих активних речовин (Ba, O, BaO, CaO, Sc, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) і металів каркасу чи плівки (W, Re, Os, Ir). *Наноструктурний рівень* BaW-МПК являє собою дискретну структуру емітерного шару адсорбованих речовин з дрібномасштабною просторовою і емісійною неоднорідністю. При температурах 1150–1450 К він складається з моноатомного шару Ba на моноатомному шарі кисню, що утворює дипольний зв'язок адсорбованих атомів комплексу Ba–O–W з роботою виходу  $\phi \sim 2,5\text{--}2,7$  еВ, і тривимірних кристалітів оксидів BaO–CaO на поверхні W (комплекс BaO–CaO–W) з  $\phi \sim 1,6\text{--}1,8$  еВ. Наноструктурний рівень залежить від енергій адсорбційного зв'язку і теплот випаровування Ba, BaO, CaO, Sc і Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у комплексі “адатоми – метал (W, Re, Os, Ir, Ru)” при робочих температурах МПК. Характеристиками *мікроскопічного структурного рівня* є фазовий склад ЕАР та мікроструктура металевого каркасу. Цей рівень характеризує хімічну взаємодію між ЕАР і W (Re) і забезпечує постійну швидкість доставки атомів активних речовин із зони їх утворення в емітерний шар. *Мезоскопічний структурний рівень* займає проміжне положення між наноструктурним і мікроскопічним рівнями в МПК М-типу, структурним елементом якого є нанесена на поверхню катода плівка з Os (Ir, Ru), яка впливає на електронну структуру, величину роботи виходу, енергію адсорбційного зв'язку комплексу “адатоми – Os (Ir, Ru)”. *Макроскопічний структурний рівень* характеризує зовнішні геометричні розміри МПК, і їх збереження залежить від стабільності параметрів мікроструктури W(Re)-каркасів. Електронний структурний рівень адсорбованих речовин на вольфрамі і ренії є ключовим, ефективність впливу якого на емісійні характеристики МПК в процесі роботи залежить від фазових і структурних перетворень на нижчих структурних рівнях, що визначаються технологією їх виготовлення.

Аналіз зв'язку емісійних характеристик із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу в WBa-МПК. Вивчено вплив дисперсності порошоків W і параметрів мікроструктури W-каркасу на формування складу та структури емітерного шару WBa-МПК, що визначають емісійну здатність катода на всіх етапах термовакуумної обробки – знегажування і активування (табл. 1). При досягненні оптимальної величини роботи виходу WBa-МПК  $\phi_{\text{еф}}$  (1400 К)=2,15 еВ стабілізується хімічний склад емітерному шару.

Аналіз Оже-спектрів МПК показав, що при пористості каркасів  $\Theta=22\%$  величини відношення амплітуд Оже-піків Ba<sub>75</sub>/BaO<sub>68</sub>, більші, а відношення

$\text{BaO}_{68}/\text{W}_{170}$ ,  $\text{Ba}_{590}/\text{W}_{170}$ ,  $\text{O}_{512}/\text{W}_{170}$  – менші, ніж для каркасів з  $\Theta=35\%$ , що, ймовірно, обумовлено більшим вмістом ЕАР в каркасах з більшою пористістю. В межах однієї пористості каркасів МПК відношення амплітуд Оже-піків  $\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68}$  і  $\text{Ba}_{75}/\text{W}_{170}$  прямо пропорційні міжфазній поверхні  $S_{\text{мф}}$ , величина якої визначає кінетику утворення Ва. Час термічного активування для досягнення оптимальної емісійної здатності МПК зростає зі збільшенням середнього розміру частинок  $D_{\text{ч}}$  і пористості каркасу  $\Theta$ . Найбільш високою емісійною однорідністю характеризуються МПК з пористістю каркасів 22%, що виготовлені з порошків W з  $D_{\text{ч}}=1$  і 4 мкм.

Таблиця 1 – Залежність хімічного складу емітерного шару WВа-МПК (співвідношення амплітуд Оже-піків адсорбованих речовин на W) від середнього розміру частинок порошку W  $D_{\text{ч}}$  і параметрів мікроструктури W-каркасу ( $\Theta$  – пористість,  $D_{\text{п}}$  і  $D_{\text{W}}$  – середні розміри пор і зерен W,  $S_{\text{мф}}$  – міжфазна поверхня)

Характеристика	Відношення амплітуд Оже-піків					
	22			35		
$\Theta$ , %						
$D_{\text{ч}}$ , мкм	1	4	20	1	4	20
$D_{\text{п}}$ , мкм	0,4	1,1	5,5	0,7	1,7	8,2
$D_{\text{W}}$ , мкм	1,5	3,6	18,3	1,3	3,6	15,4
$S_{\text{мф}}$ , $\times 10^4 \text{ см}^{-1}$	1,358	0,651	0,153	1,183	0,573	0,134
$\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68}$	2,30	2,20	2,10	1,95	1,90	1,85
$\text{O}_{512}/\text{W}_{170}$	0,80	0,80	0,85	1,00	1,00	1,00
$\text{Ba}_{75}/\text{W}_{170}$	0,69	0,66	0,63	0,78	0,76	0,74
$\text{BaO}_{68}/\text{W}_{170}$	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40	0,40
$\text{Ba}_{590}/\text{W}_{170}$	0,25	0,25	0,25	0,30	0,30	0,30

*Аналіз зв'язку емісійних характеристик з хімічним складом і структурою емітерного шару адсорбованих речовин традиційного МПК з W-50Re-каркасом.* Дослідження хімічного складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин методами Оже-спектрометрії і МРСА проведено на трьох партіях МПК з різною емісійною здатністю (табл. 2): високою (I) і низькою (II) після високотемпературного активування та зниженою (III) в результаті випробувань на довговічність при температурі 1555 К.

Відмітні ознаки Оже-спектрів МПК партії II з низькою емісійною здатністю в порівнянні з високоактивними МПК партії I полягають у наявності піку  $\text{CaO}_{293}$  значної амплітуди і більш високому значенні відношення амплітуд піків  $\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68} = 3,5-4,5$  (рис. 1а, табл. 2). В Оже-спектрах МПК партії I піки  $\text{CaO}_{293}$  відсутні. В процесі випробувань на довговічність МПК партії III робота виходу поступово зростає до 2,2 еВ через 400 год і до 2,26 еВ через 1000 год; в Оже-спектрах з'являється пік  $\text{CaO}_{293}$ , відношення амплітуд піків  $\text{Ba}_{590}/\text{W}_{170}$  знижується від 0,5 до 0,3 через 400 год і до 0,28 через 1000 год, а відношення амплітуд піків

$Ba_{75}/BaO_{68}$  зростає з 2,5 до 4,4, що характерно для складу емітерного шару МПК партії II (рис. 1б, табл. 2).

Таблиця 2 – Робота виходу  $\Phi_{\text{еф}}$  при 1400 К і відношення амплітуд Оже-піків адсорбованих речовин в емітерному шарі традиційного МПК на основі W–50Re-каркасу з різною емісійною здатністю ( $t$  – час випробування на довговічність)

Партія	Стан МПК	$\Phi_{\text{еф}}$ , еВ	$t$ , год	Відношення амплітуд Оже-піків	
				$Ba_{75}/BaO_{68}$	$Ba_{590}/(W+Re)_{171}$
I	Вихідний, активний	2,0	0	2,5	0,5
II	Вихідний, неактивний	2,5	0	3,5-4,5	–
III	Після випробувань при температурі 1555 К	2,0	0	2,5	0,5
		2,2	400	2,5	0,3
		2,26	1000	4,4	0,28

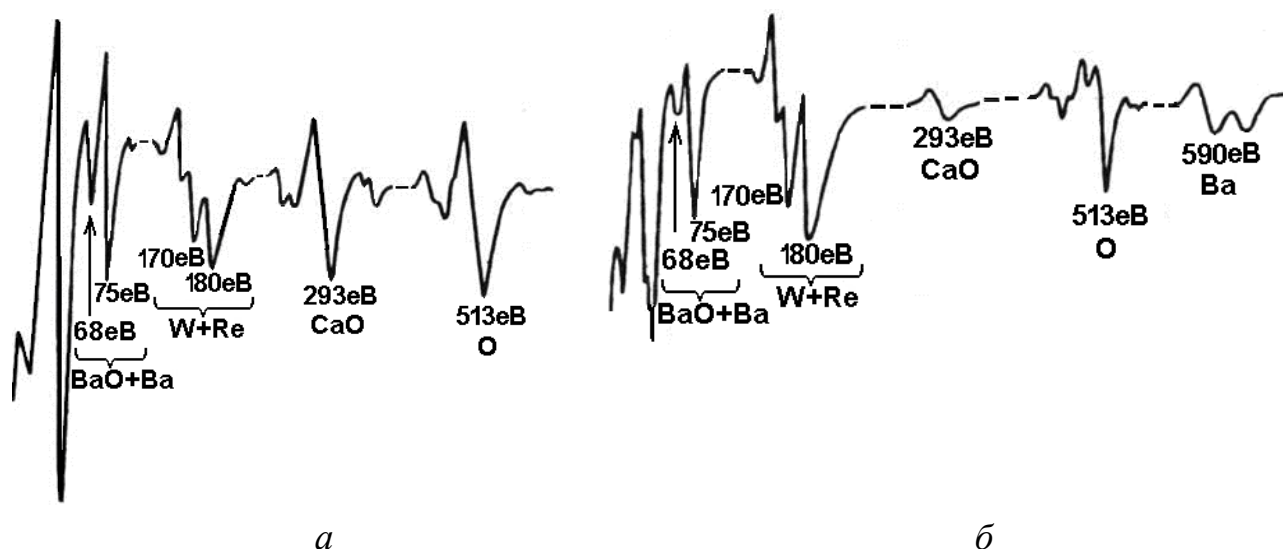


Рис. 1 – Оже-спектри МПК на основі W–50Re каркасу партій II (а) і III (б) при температурі 1400 К

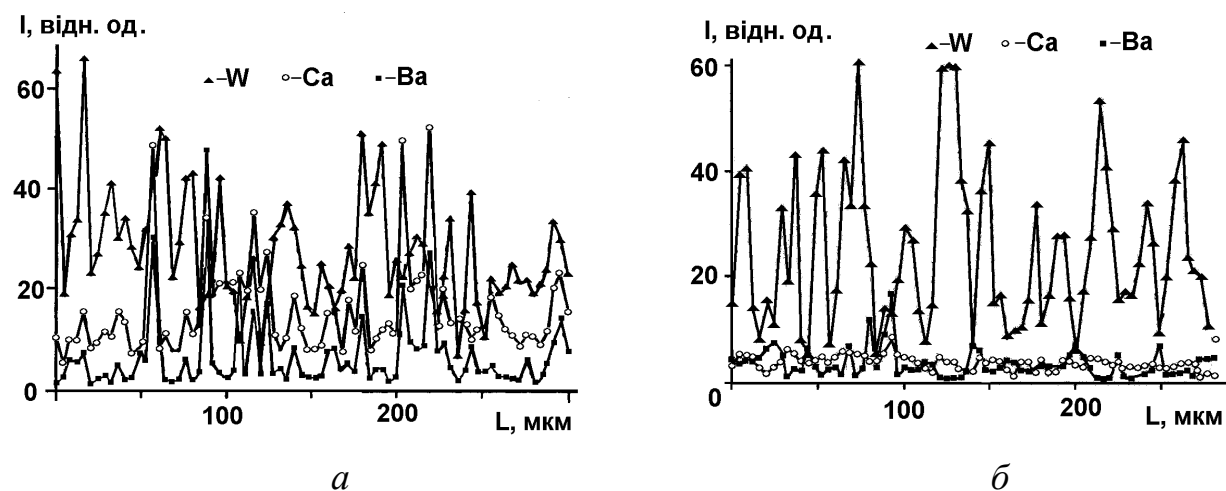


Рис. 2 – Розподіл інтенсивності характеристичного рентгенівського

випромінювання Ва ( $L_{\alpha}$ ), Са ( $K_{\alpha}$ ) і W ( $L_{\alpha}$ ) на поверхні МПК з W-50 Re-каркасом партій I (а) і II (б)

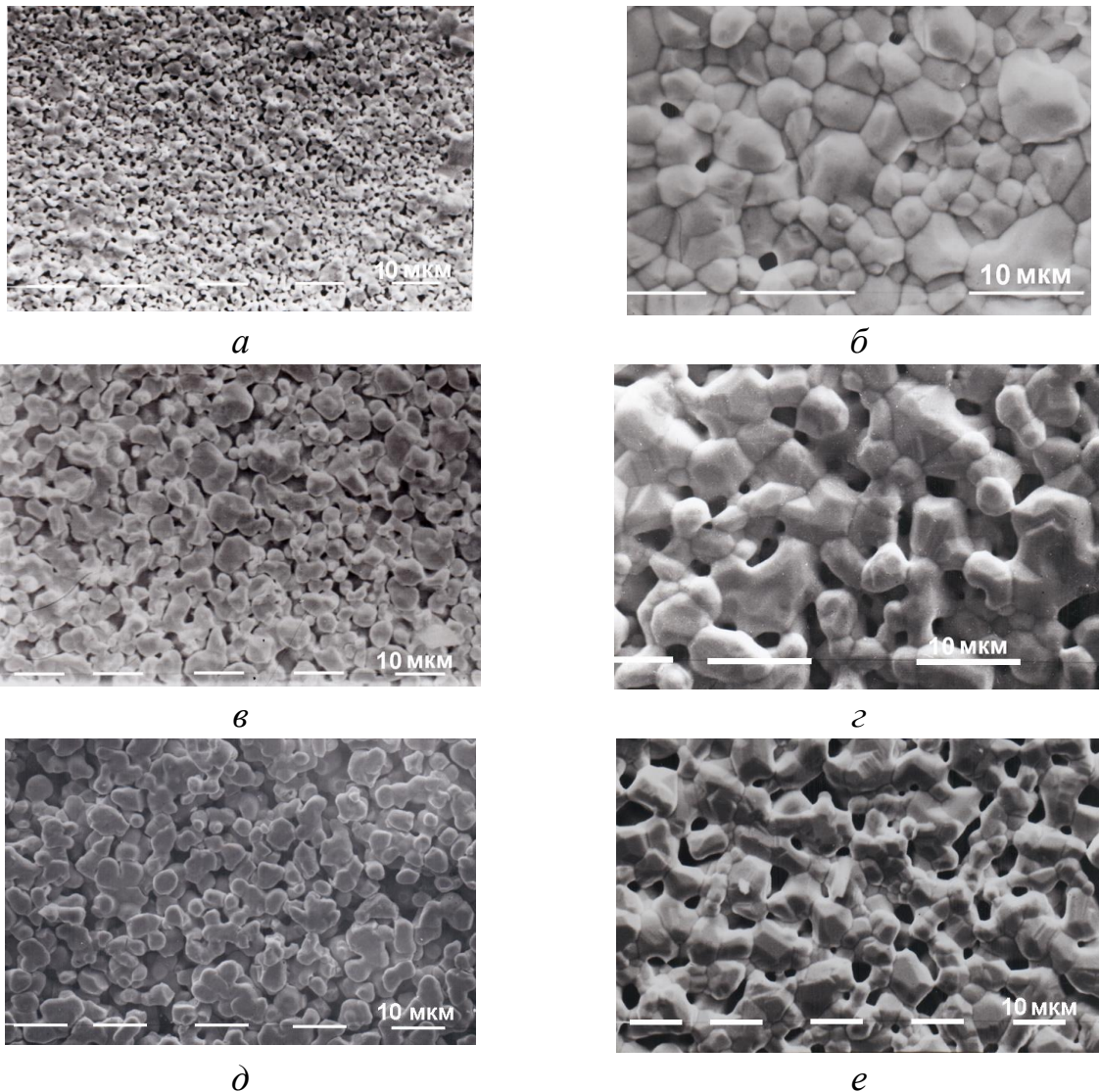
Зіставлення Оже-спектрів і спектрів МРСА МПК показало, що в Оже-спектрах партії I Оже-пік  $\text{CaO}_{293}$  відсутній, а в спектрах МРСА чітко спостерігаються піки Ва і Са, максимумами концентрації яких співпадають (рис. 2а). Ці результати свідчать, що структура тривимірних кристалітів в емітерному шарі не є сумішшю кристалів оксидів, а детермінована – кристали ВаО товстим шаром покривають кристали СаО, товщина яких перевищує глибину виходу Оже-електронів із СаО. На поверхні МПК партії II характеристичне випромінювання Са і Ва розподілено однорідно, без максимумів концентрації (рис. 2б), що вказує на відсутність тривимірних кристалітів ВаО–СаО, причиною чого можуть бути порушення режимів термічного активування. В Оже-спектрах емітерного шару МПК партії III після випробування на довговічність зменшуються амплітуди піків  $\text{BaO}_{68}$  і  $\text{Ba}_{590}$  та з'являються піки  $\text{CaO}_{293}$ , що свідчить про зменшення кількості адсорбованих речовин і деструкцію детермінованої структури тривимірних кристалітів ВаО-СаО, в результаті чого емісійна здатність МПК знижується.

Аналіз шляхів збільшення довговічності WВа-МПК. Довговічність МПК залежить від часу збереження оптимального складу і структури емітерного шару (наноструктурний рівень), що забезпечується безперервною доставкою атомів активних речовин із зони їх утворення в емітерний шар. Постійна швидкість доставки активних речовин, в свою чергу, залежить від стабільності параметрів порової мікроструктури каркасів (мікроскопічний структурний рівень). В процесі випробування МПК на довговічність відбувається випаровування активних речовин, в результаті чого приповерхневі пори W-каркасів стають вільними від ЕАР і при робочих температурах МПК змінюють свою структуру. Досліджено еволюцію мікроструктури W-каркасів при випробуваннях МПК в умовах циклічного режиму (25 хв включено, 5 хв виключено) та підвищеної температури (1555 К), що виготовлені з порошків W марки ВЧДК із середнім розміром частинок  $D_{\text{ч}}=1$  і 4 мкм, і марки ВА з  $D_{\text{ч}}=6$  і 8 мкм, а також порошків W марки ВЧДК з дисперсно-розподіленими частинками  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (1, 5, 10 об.%). В результаті випробувань виявлено зменшення поверхневої пористості і кількості пор та ріст розмірів пор і зерен в каркасах, виготовлених із порошків W з  $D_{\text{ч}}=1$  і 4 мкм (рис. 3а–г). Отже, ущільнення і деструкція мікроструктури W-каркасу МПК зменшують швидкість доставки атомів Ва і ВаО в емітерний шар, порушують його оптимальний склад і структуру, і, як наслідок, відбувається деградація емісійних характеристик. Таким чином, термічна стабільність мікроструктури W-каркасів за всіх інших рівних умов є ключовим чинником збільшення довговічності МПК.

Проблема підвищення термостабільності мікроструктури W-каркасів була розв'язана шляхом зменшення рушійної сили спікання. В даній роботі дістала подальший розвиток технологія виготовлення стабільних пресованих каркасів, в якій, на відміну від існуючої, використовуються порошки W марки ВА з  $D_{\text{ч}}=6$  і



8 мкм. Випробування МПК на довговічність в умовах циклічного режиму та підвищених температур 1555–1600 К показали стабільність параметрів мікроструктури W-каркасів з пористістю 20–23%, виготовлених з порошку W марки ВА, більше 10 тис. год (рис. 3д, е). МПК на основі каркасів з порошку W марки ВЧДК ( $D_q=4$  мкм) з дисперсно-розподіленими частинками  $Sc_2O_3$  (5 об.%) при випробуванні показали стабільність параметрів мікроструктури більше 3300 год, що майже вдвічі перевищує стабільність мікроструктури каркасів із цього порошку без добавок оксиду. Встановлено також підвищення стабільності нанорозмірної мікроструктури W-каркасів з дисперсно-розподіленими частинками  $Sc_2O_3$  (5 і 10 об.%), отриманих із порошку W ( $D_q=140$  нм), при температурах 1200–1500 К.

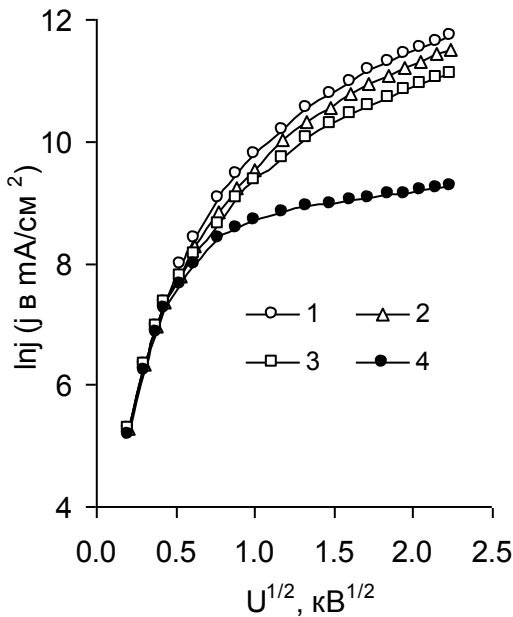


*a* – W марки ВЧДК з  $D_q=1$  мкм; *б* – W марки ВЧДК з  $D_q=4$  мкм,  
*д* – W марки ВА з  $D_q=6$  мкм

Рис. 3 – Морфологія поверхні W-каркасів WВа-МПК у вихідному стані (*a*, *в*, *д*) і після випробування при 1555 К протягом 3000 (*б*, *з*) і 10500 год (*е*)

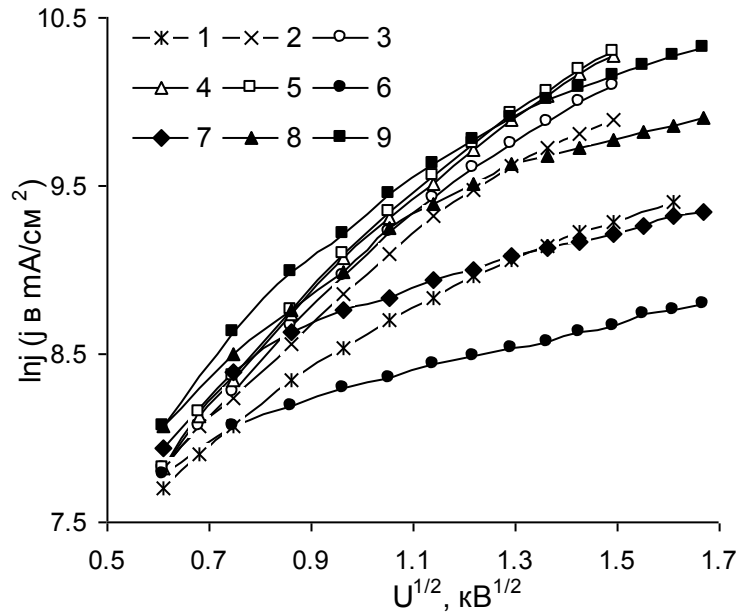


Аналіз зв'язку емісійних характеристик ScBa-МПК із структурними і фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу. Показано, що емісійна активність ScBa-МПК з W-каркасом незалежно від способу внесення 3% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в W-каркас, ЕАР чи плівку складу W–3%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 0,5 мкм – збільшується приблизно на порядок порівняно з WBa-МПК (рис. 4). Найбільш високою емісійною здатністю характеризуються ScBa-МПК, в якому Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знаходиться в плівці (рис. 4, крива 1), що обумовлено більш високою рівномірністю розміщення кристалів Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плівці. Робота виходу електронів ScBa-МПК становить  $\phi_{\text{еф}}=1,6$  і з 1,8 еВ при температурах 1000 і 1300 К відповідно, а WBa-МПК –  $\phi_{\text{еф}}=2,14$  еВ (1400 К). Однак вольт-амперні характеристики (ВАХ) ScBa-МПК з W-каркасом вирізняються особливостями, що перешкоджають їх застосуванню в НВЧ ЕВП, а саме: 1) область переходу з режиму обмеження струму просторовим зарядом в режим насичення дуже розтягнута (рис. 4), що свідчить про високу емісійну неоднорідність емітерного шару; 2) непропорційне зростання густини струму з ростом температури в області насичення та відсутність впливу температури на струм при  $T > 1230$  К (рис. 5, криві 1–5).



1 – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плівці, 2 – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ЕАР,  
3 – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в W-каркасі

Рис. 4 – Вольт-амперні характеристики ScBa-МПК (1–3) і WBa-МПК (4) при температурі 1400 К



1 – 1125 К, 2 – 1180 К, 3, 6 – 1230 К,  
7 – 1285 К, 4, 8 – 1340 К, 5, 9 – 1390 К

Рис. 5 – Температурна залежність вольт-амперних характеристик ScBa-МПК на основі каркасів W (1–5) і W–80Re (6–9) і ЕАР складу 2,6BaO·1,9CaO·0,1Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Зіставлення складу емітерного шару, визначеного методом Оже-спектрометрії, на різних ділянках ScBa-МПК і WBa-МПК на основі W-каркасу (табл. 3) показало, що: 1) ScBa-МПК характеризуються меншими значеннями відношень амплітуд піків

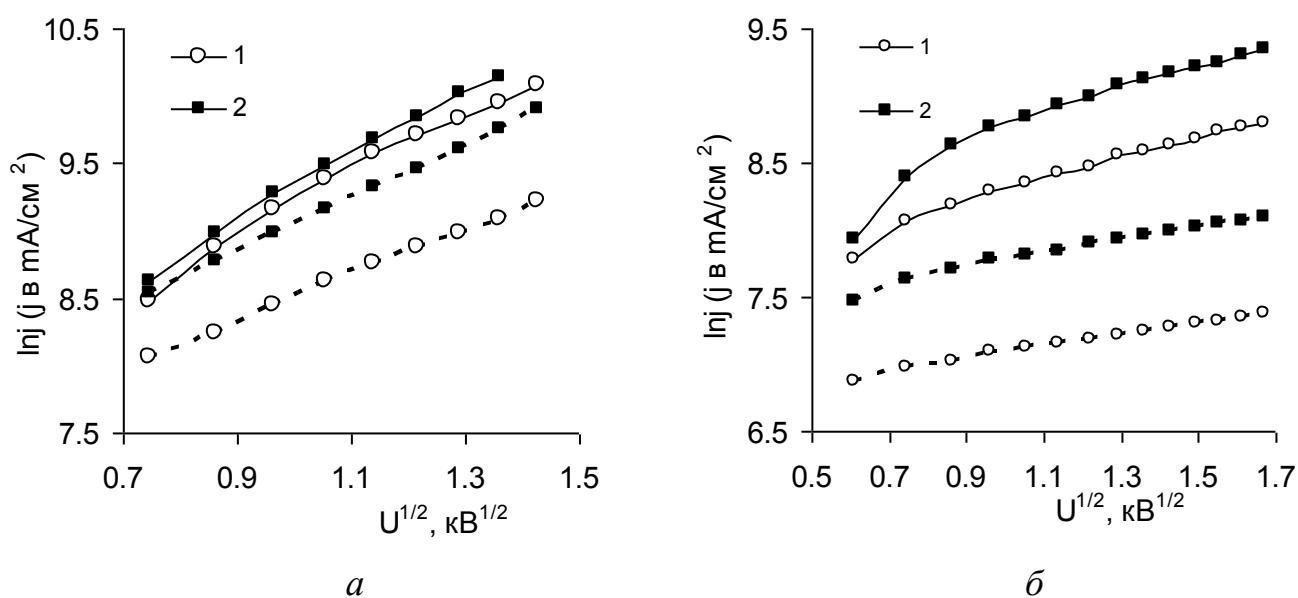
$Ba_{75}/BaO_{68} \approx (0,59-1,4)$ , на відміну від WBa-МПК, для якого  $Ba_{75}/BaO_{68} = 2,2$  (це означає, що ScBa-МПК мають меншу кількість металічного Ba по відношенню до BaO); 2) ScBa-МПК властиві більш високі значення відношень амплітуд Оже-піків асорбованих речовин  $Ba_{75}/W_{170}$ ,  $BaO_{68}/W_{170}$  і  $O_{512}/W_{170}$ , ніж WBa-МПК (це може свідчити про збільшення площі утворених тривимірних кристалітів на поверхні W). Крім цього, характерними особливостями Оже-спектрів ScBa-МПК на основі W-каркасу є наступні (табл. 3): 1) відношення амплітуд піків  $Sc_{336}/Ba_{75}$ ,  $Sc_{336}/BaO_{68}$  вищі за 1, що якісно вказує на більший вміст Sc і  $Sc_2O_3$  в емітерному шарі порівняно з Ba і BaO; 2) значення відношень амплітуд піків  $Sc_{336}/W_{170} = 1,13-4,1$  вищі від значень  $Ba_{75}/W_{170} = 0,45-1,12$  і  $BaO_{68}/W_{170} = 0,58-0,98$ , що свідчить про більш високу ступінь покриття поверхні W адсорбованими речовинами  $Sc_2O_3$  і Sc. На підставі отриманих даних зроблено висновок, що причинами вищої емісійної здатності ScBa-МПК порівняно з WBa-МПК можуть бути: 1) більша площа, що займають адсорбовані речовини на поверхні W(Re); 2) менша робота виходу структурних складових емітерного шару; 3) збільшення вкладу автоелектронної емісії із тривимірних кристалітів BaO–CaO і  $Sc_2O_3$ .

Таблиця 3 – Хімічний склад емітерного шару (відношення амплітуд Оже-піків адсорбованих речовин) ScBa-МПК з W- і W–80Re-каркасом при температурах 1250–1400 К

Відношення амплітуд Оже-піків	Величини відношення амплітуд Оже-піків				
	WBa-МПК	ScBa-МПК			
	W-каркас	W-каркас		W–80Re-каркас	
	Вихідний	Вихідний	Після випробувань (1230 К, 3300 год)	Вихідний	Після випробувань (1550 К, 200 год)
$Ba_{75}/BaO_{68}$	2,2	0,59–1,4	1,0–1,2	0,65	1,71
$BaO_{68}/O_{512}$	0,35	0,48–0,56	0,43–0,7	0,33	0,47
$Ba_{590}/O$	0,27–0,3	0,22–0,28	–	0,13	0,20
$O_{513}/W_{170}$	0,55–1,04	1,44–2,2	1,25–1,95	9,33	1,04
$Ba_{75}/W_{170}$	0,65	0,45–1,12	0,9–1	2,0	0,84
$BaO_{68}/W_{170}$	0,3–0,4	0,58–0,98	0,8–0,9	3,11	0,49
$Ba_{590}/W_{170}$	0,25–0,62	0,69–1,47	–	1,25	0,2
$Sc_{336}/W_{170}$	–	1,13–4,1	1,17–1,26	3,78	0,2
$Sc_{336}/Ba_{75}$	–	1,63–2,67	1,2–1,4	1,89	0,24
$Sc_{336}/BaO_{68}$	–	1,15–2,07	1,2–1,68	1,21	0,42
$Sc_{336}/O_{512}$	–	0,6–0,64	1,0	0,40	0,20
$Sc_{336}/Ba_{587}$	–	1,24–2,36	–	3	1,0

Встановлено відмінності ВАХ ScBa-МПК з W-80Re-каркасом і ScBa-МПК з W-каркасом на основі однакового складу ЕАР –  $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5). Вони полягають у наступному: 1) зниження емісійної здатності ScBa-МПК з W-80Re-каркасом при  $T < 1400$  К порівняно з ScBa-МПК з W-каркасом; 2) зменшення впливу електричного поля на струм в області насичення; 3) пропорційне зростання струму від температури. Аналіз Оже-спектрів показав, що значення відношень амплітуд піків  $\text{Ba}_{75}/(\text{W-Re})_{171}$  і  $\text{BaO}_{68}/(\text{W-Re})_{171}$  в ScBa-МПК з W-80Re-каркасом становлять 2,0 і 3,1 відповідно та не перевищують 1 в ScBa-МПК з W-каркасом (табл. 3). Ці результати свідчать, що основний вклад в емісійну активність ScBa-МПК з W-80Re-каркасом, на відміну від ScBa-МПК з W-каркасом, забезпечує тонкий шар активних речовин Ba, BaO, Sc і  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , товщина якого близька до глибини виходу Оже-електронів з W і Re. Ймовірно, вказані відмінності ScBa-МПК з W-80Re-каркасом обумовлені зменшенням вкладу автоелектронної емісії в результаті меншої кількості тривимірних кристалітів в структурі емітерного шару.

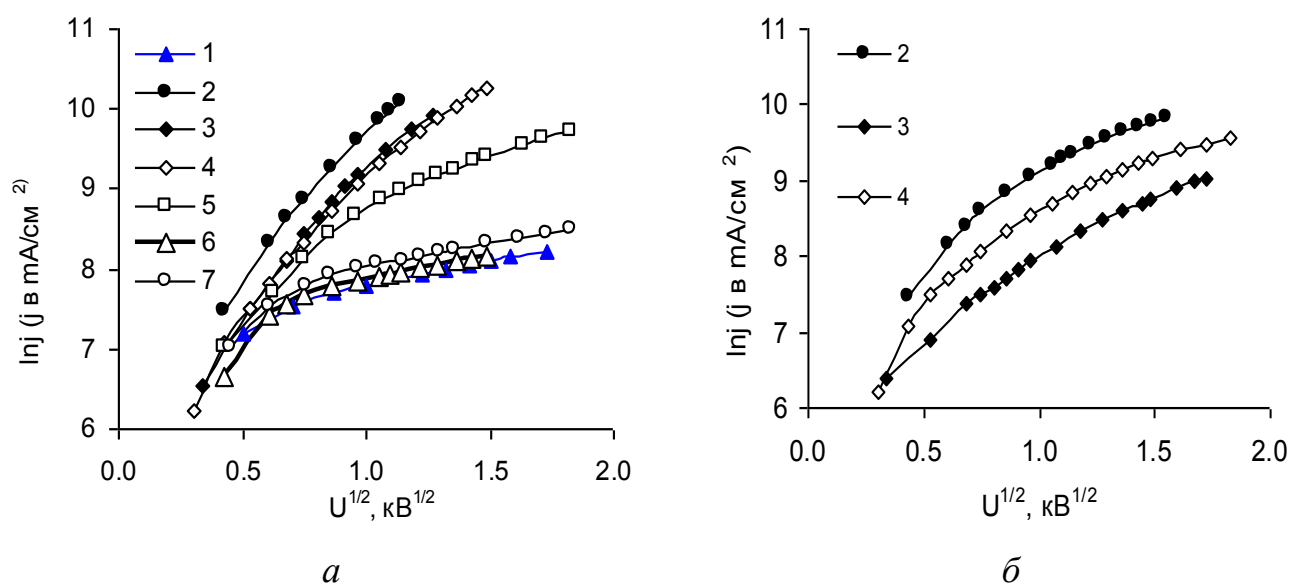
Аналіз причин зниження емісійних характеристик ScBa-МПК при випробуваннях на довговічність показав відмінність складу і структури емітерного шару вихідного ScBa-МПК і після випробування (рис. 6, табл. 3). Відношення амплітуд Оже-піків  $\text{Sc}_{336}/\text{W}_{170}$ ,  $\text{Ba}_{75}/\text{W}_{170}$ ,  $\text{BaO}_{68}/\text{W}_{170}$ ,  $\text{Sc}_{336}/\text{BaO}_{68}$ ,  $\text{Sc}_{336}/\text{Ba}_{75}$ , зменшились, тобто істотно знизилась площа поверхні W і Re, зайнятої адсорбованими речовинами, а також кількість Sc і  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  відносно Ba і BaO. Особливістю зміни складу емітерного шару при зменшенні емісійної здатності всіх типів МПК після випробування є ріст величин відношення Оже-піків  $\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68}$  (табл. 2, 3). Таким чином, зниження емісійної здатності МПК викликано зміною складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин.



*a* – W-каркас, 1 – 1240 К, 2 – 1300 К; *б* – W-80Re-каркас, 1 – 1230 К; 2 – 1285 К

Рис. 6 – Вольт-амперні характеристики вихідних ScBa-МПК (суцільні лінії) і після випробування на довговічність (штрихові лінії) при  $T_{\text{випр}}=1230$  К і  $t_{\text{випр}}=3300$  год (*a*) і  $T_{\text{випр}}=1550$  К і  $t_{\text{випр}}=200$  год (*б*)

Мікроструктурне проектування ScBa-МПК. Для підвищення емісійної однорідності ScBa-МПК на основі W-каркасу необхідно прагнути до зменшення розмірів кристалів  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  і підвищення рівномірності їх розміщення на структурних рівнях різного масштабу. В роботі розглянуто два шляхи розв'язання цієї проблеми на мікро- і мезоскопічному структурних рівнях ScBa-МПК. Для забезпечення рівномірного розподілу кристалів  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на мезоскопічному структурному рівні, що визначається параметрами порової структури каркасу, проведено оптимізацію ЕАР на основі системи  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  за фазовим складом, гігроскопічністю і емісійними характеристиками (рис. 7).



- 1 –  $2,4\text{BaO} \cdot 0,6\text{CaO} \cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3$ ;                      2 –  $2,4\text{BaO} \cdot 0,6\text{CaO} \cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 3 –  $2,4\text{BaO} \cdot 0,6\text{CaO} \cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ ;      4 –  $2,6\text{BaO} \cdot 1,9\text{CaO} \cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 5 –  $3,6\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ ;      6 –  $3\text{BaO} \cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$ ;  
 7 –  $2,4\text{BaO} \cdot 0,6\text{CaO} \cdot 2,0\text{Sc}_2\text{O}_3$

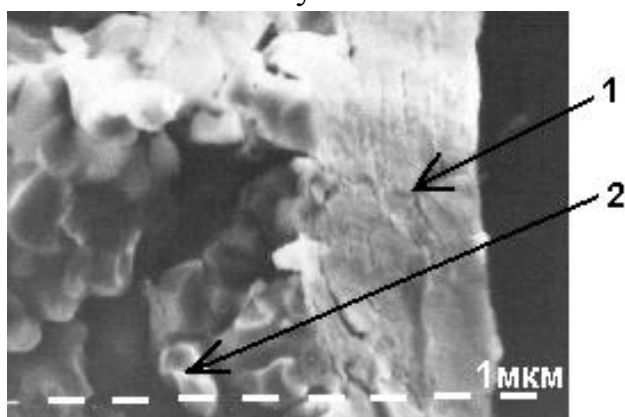
Рис. 7 – Вольт-амперні характеристики ScBa-МПК при температурах 1340 К (а) і 1180 К (б) для різних складів ЕАР

Розроблено ТУУ на оптимальний склад ЕАР на основі алюмоскандату барію-кальцію –  $2,4\text{BaO} \cdot 0,6\text{CaO} \cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ , що складається із двох фаз  $\text{Ba}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_6$  і  $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ , та ТІ на її виготовлення. Робота виходу ScBa-МПК на основі цього складу ЕАР становить  $\phi_{\text{еф}}=1,65-1,71$  еВ при температурі 1070 К у вакуумі  $\sim 10^{-4}$  Па, а довговічність складає не менше 10 тис. год при густині струму  $15-20$  А/см<sup>2</sup> та температурах випробування 1230 і 1340 К.

Наступним шляхом розв'язання цієї проблеми є мікроструктурне проектування ScBa-МПК. Воно полягає в створенні додаткового мезоскопічного структурного рівня (поверхнева частина), що являє собою гетерофазну наноструктурну плівку. Плівка товщиною від 0,6 до 5 мкм наноситься методом іонно-плазмового напилювання (рис. 8). Об'ємна частина (мікроструктурний рівень) – W-каркас із

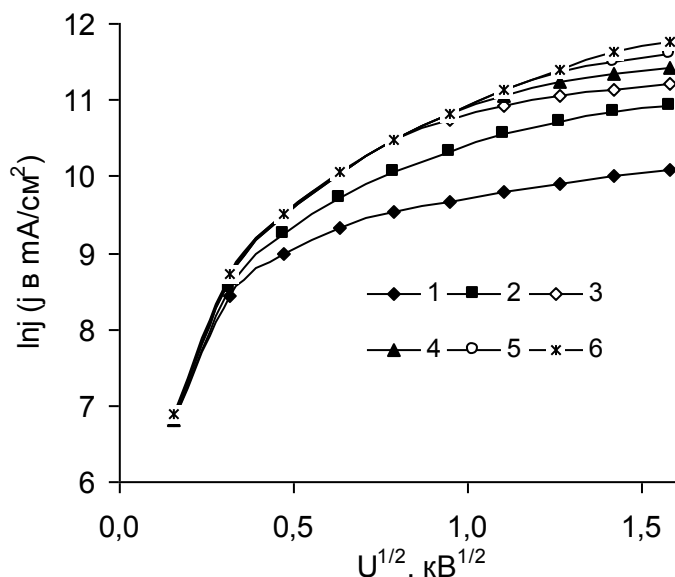
стабільною структурою мікронних розмірів, пори якого заповнені ЕАР оптимального складу  $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ . Склад плівки близький до складу об'ємної частини: 2–10% ЕАР оптимального складу, 2–4,5% вольфрамату скандію, 0,1–1,5% Al, решта – W.

Такий ScBa-МПК характеризується роботою виходу  $\phi_{\text{еф}}(950\text{ K})=1,29$  і  $\phi_{\text{еф}}(1000\text{ K})=1,34$  еВ; густиною струму насичення 100–140 А/см<sup>2</sup> при температурах 1200–1400 К і понад 20 А/см<sup>2</sup> при 950 К; оптимальним діапазоном робочих температур 950–1100 К (рис. 9). Довговічність ScBa-МПК складає понад 20 тис. год при густині струму 10 А/см<sup>2</sup> і температурі 1150 К та 2 тис. год при густині струму 80 А/см<sup>2</sup> і температурі 1250 К. Збільшення емісійної здатності при низьких температурах обумовлено рівномірним розподілом нанорозмірних кристалів Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при іонно-плазмовому напилюванні плівки.



1 – поверхнева частина  
(мезоскопічний структурний  
рівень),  
2 – об'ємна частина  
(мікроскопічний структурний  
рівень)

Рис. 8 – Фрактограма ScBa-МПК з додатковим мезоскопічним структурним рівнем

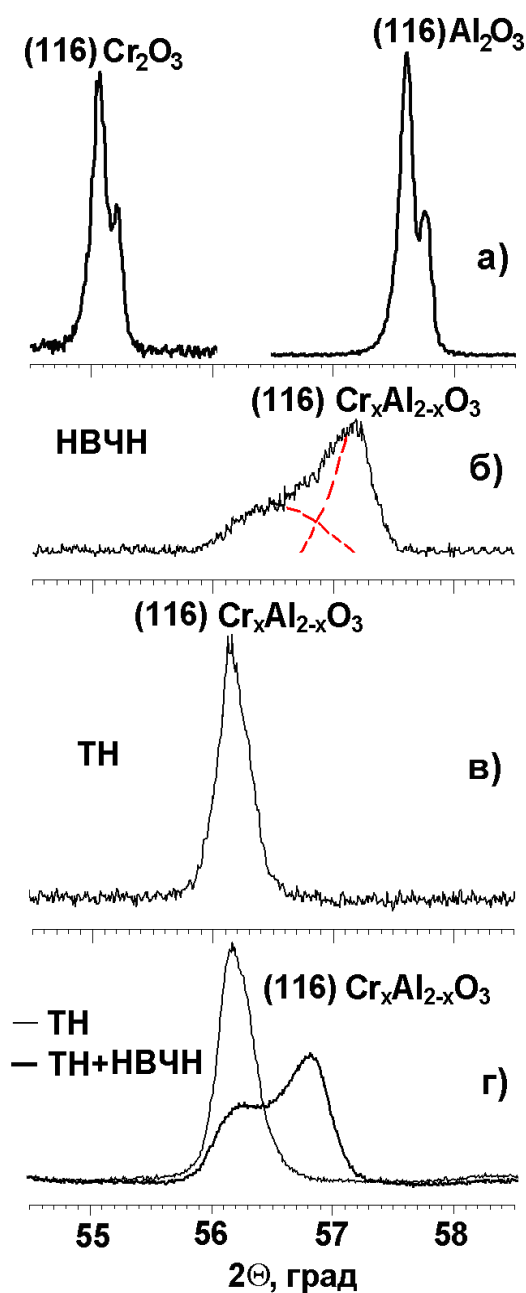


1 – 950 К; 2 – 1000 К;  
3 – 1050 К; 4 – 1100 К;  
5 – 1200 К; 6 – 1300 К

Рис. 9 – Температурні залежності вольт-амперних характеристик ScBa-МПК з додатковим мезоскопічним структурним рівнем

**Четвертий розділ роботи** присвячений дослідженню і встановленню закономірностей впливу НВЧ поля на процеси масопереносу та структурно-фазові перетворення в керамічних матеріалах з іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку та різним характером взаємодії компонентів.

Вплив НВЧ поля на процеси дифузійної взаємодії при утворенні твердих розчинів, еволюцію мікроструктури та ущільнення при спіканні еквімолярних сумішей порошоків  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  і  $BaTiO_3:SrTiO_3$ . Спікання еквімолярних сумішей із порошоків титанатів проведено при температурах 1273–1573 К в умовах НВЧН (30 ГГц) і ТН на повітрі, а із порошоків оксидів алюмінію і хрому – при 1873–2073 К в умовах НВЧН (24 ГГц) у вакуумі 10 Па і при ТН в аргоні. Порошки  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $Al_2O_3$  і  $Cr_2O_3$  марки ЧДА характеризувалися середнім розміром частинок 1,0, 0,5, 0,75 і 0,54 мкм відповідно. Після НВЧН виявлено немонотонну залежність об'ємної усадки і неповну гомогенізацію при утворенні твердих розчинів у зразках із еквімолярних сумішей порошоків  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  і  $BaTiO_3:SrTiO_3$  на відміну від цих процесів при ТН (рис. 10б, в; 11).



Причиною неповної гомогенізації в зразках із суміші порошоків  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  після НВЧН, може бути розпад твердого розчину  $Cr_xAl_{2-x}O_3$  на два з 20 і 40%(мол.)  $Cr_2O_3$  при охолодженні в НВЧ полі в результаті його активуючої дії на дифузію уздовж границь зерен (рис. 10б). Це припущення було підтверджено на зразку, в якому твердий розчин  $(AlCr)_2O_3$  отримано при ТН, але при наступному нагріванні зразку до температури 1973 К і охолодженні в НВЧ полі відбувся розпад твердого розчину на два (рис. 10г).

*a* – вихідний зразок;

*б* – зразок після відпалу при 1973 К і витримці 1 год в умовах НВЧН;

*в* – зразок після відпалу при 1973 К і витримці 1 год в умовах ТН;

*г* – зразок після відпалу при 1973 К і витримці 1 год в умовах ТН і

наступного нагрівання до 1973 К і охолодження у НВЧ полі

Рис. 10 – Дифракційні рефлекси (116)  $Al_2O_3$  і  $Cr_2O_3$  у вихідних зразках із суміші порошоків  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  (*a*) і твердих розчинів  $Cr_xAl_{2-x}O_3$  в зразках після відпалу (*б–г*)

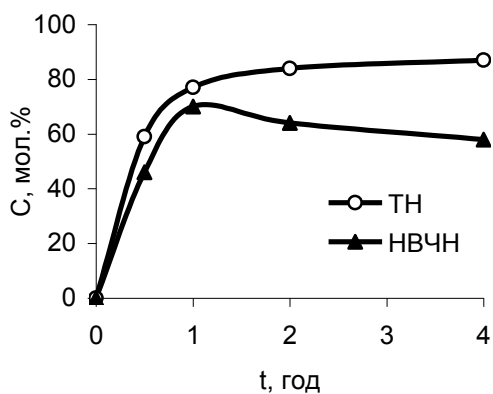
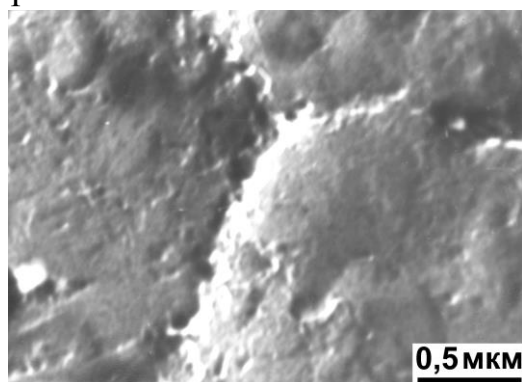
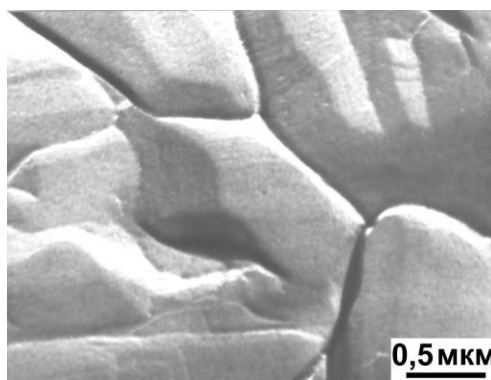


Рис. 11 – Залежність концентрації твердого розчину  $C$  в зразках ВаSr-титанату від часу відпалу суміші порошків  $\text{BaTiO}_3:\text{SrTiO}_3$  при температурі 1473 К в умовах НВЧН і ТВН

Відмінності в морфології зерен і границь зерен зразків спечених (ВаSr)-титанатів при НВЧН і ТВН також вказують на частковий розпад твердого розчину на границях зерен (ГЗ) при охолодженні в НВЧ полі (рис. 12). Структура ВаSr-титанатів після ТВН складається з добре огранованих зерен з чіткими границями, а після НВЧН на рельєфі зерен і на границях зерен спостерігаються включення розміром  $\sim 100$  нм.



а



б

а - після НВЧН; б - після ТВН

Рис. 12 – Електронна мікрофрактограма ВаSr-титанатів після відпалу при температурі 1473 К і витримці 4 год в умовах НВЧН і ТВН

Аналіз масопереносу і формування мікроструктури в дифузійних зонах пари оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  в умовах НВЧН і ТВН. Дифузійні відпали при температурі 1973 К проведені на спечених зразках оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  з пористістю 8–10% і середніми розмірами зерен  $D_3=3$  і 13 мкм відповідно. Аналіз концентраційних профілів  $C(x)$  дифузійних зон показав, що в умовах НВЧН відбувається однібочна дифузія іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уздовж границь зерен з обмеженим відтоком в об'єм зерен (рис. 13а), тоді як при ТВН спостерігається взаємна об'ємна дифузія (рис. 13б). Для розрахунку дифузійних характеристик використано модель Харрисона для дифузії в полікристалічному тілі, згідно з якою існує 3 типи дифузійних режимів А, В і С залежно від співвідношення глибини дифузійного проникнення дифузанта в об'єм зерен  $x=2(D_v t)^{1/2}$  і розміру зерен  $D_3$ . Кінетичний режим А реалізується, коли  $x \gg D_3$ , і зони об'ємної дифузії від сусідніх ГЗ значно перекриваються між собою. Він

характеризується ефективним коефіцієнтом дифузії  $D_{eff}$ , що є комбінацією коефіцієнтів об'ємної  $D_v$  і зернограничної  $D_{gb}$  дифузії, та враховує об'ємну долю границь зерен  $f$  в зразку:  $D_{eff} = fD_{gb} + (1-f)D_v$ . Кінетичний режим В описує дифузію уздовж границь зерен з обмеженим відтоком дифузанта в об'єм зерна; його характеристикою є дифузійна проникність границь зерен  $P = sD_{gb}\delta$ , де  $s = c_{gb}/c_o$  – фактор сегрегації ( $c_{gb}$  і  $c_o$  – концентрації дифузанта усередині границь зерен і в об'ємі зерна в умовах локальної динамічної рівноваги між ними, відповідно),  $\delta$  – ширина ГЗ. В умовах кінетичного режиму С масопереніс дифузанта здійснюється тільки уздовж ГЗ і характеризується величиною  $D_{gb}$ , а відтоком дифузанта в об'єм зерен можна знехтувати.

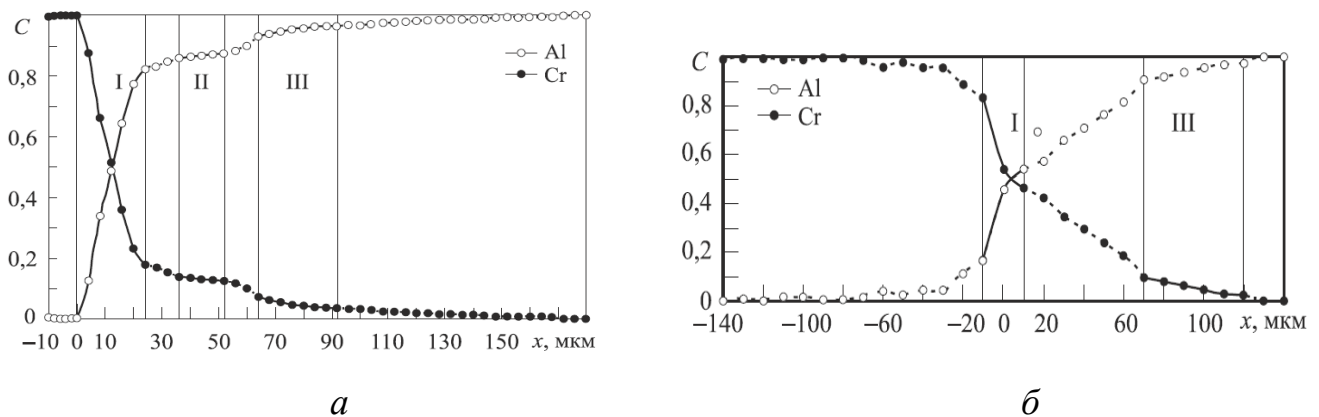
На кривих  $C(x)$  після НВЧН були ідентифіковані три зони: I (зона об'ємної дифузії), II (режим А) і III (режим В), а після ТН – дві зони: I (зона об'ємної дифузії) і III (режим В) (рис. 13). В зоні I обчислено коефіцієнт об'ємної дифузії  $D_v$ , а в зоні II розраховано ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{eff}$  за рівнянням  $C(x,t) = C_0(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}})$ .

В зоні III визначена дифузійна проникність границь зерен  $P = sD_{gb}\delta$  за допомогою рішення Фішера для постійного джерела дифузії  $\bar{C}(x,t) = \bar{C}_0 \exp(-\alpha x)$ , де

$$\alpha = - \frac{\sqrt{2}}{(\pi D_v t)^{1/4} \left( \frac{sD_{gb}\delta}{D_v} \right)^{1/2}}.$$

Як видно з табл. 4, розраховані значення  $D_v$  і  $sD_{gb}\delta$  для

дифузійних зон, сформованих в умовах НВЧН і ТН для різного часу відпалу, знаходяться в межах одного порядку. Це означає, що в центрі дифузійної зони дифузійних пар в умовах ТН і НВЧН підтримуються практично однакові температури.



*a* - після НВЧН; *б* - після ТН

Рис. 13 – Концентраційні залежності  $C(x)$  Al і Cr в дифузійних парах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ , відпалених при температурі 1973 К і витримці 5 год (за нульову точку відліку прийнята площа початкового контакту дифузійної пари)

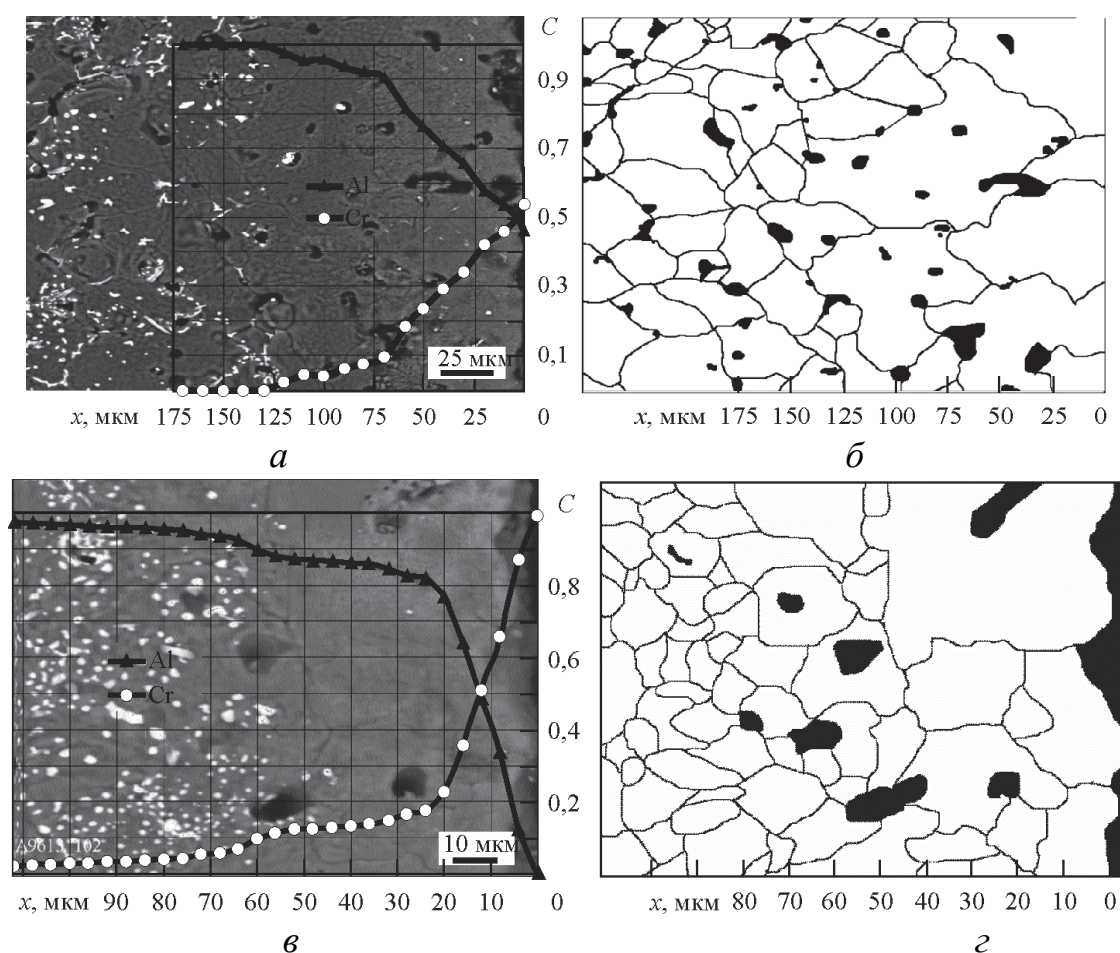
Мікроструктурні дослідження дифузійної зони зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ , відпаленого в умовах НВЧН при температурі 1973 К і витримці 5 год, показали, що розмір зерен  $D_z$  в ній, менший, ніж після ТН (рис. 14, табл. 5). Важливо відмітити,



що в областях з максимальними розмірами зерен як після ТН, так і після НВЧН розташовані зони I, в яких відбувається об'ємна дифузія без участі вкладу дифузії уздовж границь зерен. З віддаленням від межі контакту розміри зерен зменшуються, причому після НВЧН абсолютні розміри зерен менші, ніж після ТН. Таким чином, збільшення вкладу дифузії Cr уздовж границь зерен в умовах НВЧН узгоджується з більшою об'ємною долею границь зерен в композиті  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ .

Таблиця 4 – Коефіцієнти дифузії іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  при температурі 1973 К в умовах НВЧН і ТН

Спосіб нагріву	Час відпалу, год	Коефіцієнти дифузії		
		$D_v, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{eff}, \text{m}^2/\text{c}$	$sD_{gb}\delta, \text{m}^3/\text{c}$
НВЧН	1	$7,1 \cdot 10^{-15}$	–	$4,5 \cdot 10^{-18}$
	5	$8,7 \cdot 10^{-15}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-18}$
ТН	1	$3,8 \cdot 10^{-14}$	–	$1,8 \cdot 10^{-18}$
	5	$1,9 \cdot 10^{-14}$	–	$1,6 \cdot 10^{-18}$



*a, б* – після ТН; *в, з* – після НВЧН

*б, з* – бінарне зображення мікроструктури  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для кількісного аналізу

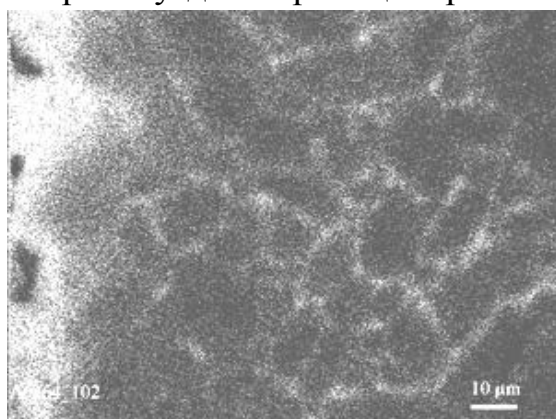
Рис. 14 – Мікроструктура дифузійної зони в  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  після відпалу при температурі 1973 К і витримці 5 год в умовах НВЧН і ТН

Ймовірною причиною відмінності процесів масопереносу в умовах НВЧН і ТН є дія НВЧ поля на шар об'ємного заряду в області заряджених дислокацій і границь зерен в іонних кристалах, який виникає внаслідок незбалансованого розподілу точкових дефектів. Така дія може викликати підвищення температури в області границь зерен відносно їх об'єму і сприяти переважному масопереносу уздовж границь зерен.

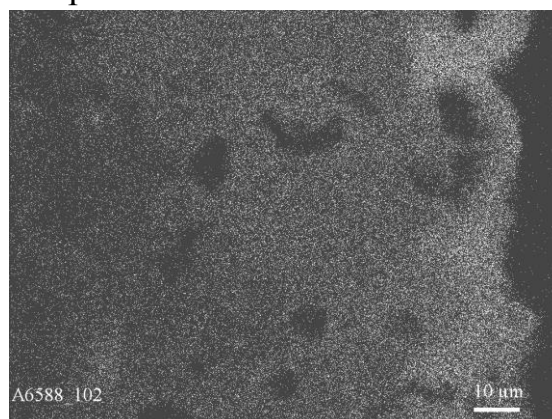
Таблиця 5 – Металографічний розмір зерен  $D_3$   $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  в дифузійній зоні після відпалу при температурі 1973 К і витримці 5 год в умовах НВЧН і ТН

Зразок	Координати дифузійної зони, мкм	$D_3$ , мкм
Вихідний	–	13
Після НВЧН	0–20	27
	36–52	22
	60–110	12
Після ТН	0–75	49
	75–125	38
	125–248	28

На рис. 15 наведено зображення дифузійних зон в  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  після НВЧН і ТН в характеристичному випромінюванні Cr, що ілюструє домінуючий масопереніс уздовж границь зерен з найбільшою проникністю в НВЧ полі.



*a*



*б*

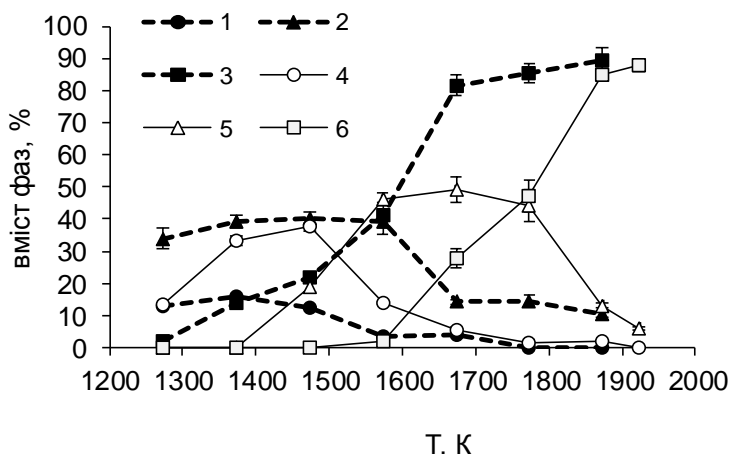
*a* – після НВЧН (площина початкового контакту дифузійної зони з лівого боку);

*б* – після ТН (площина початкового контакту дифузійної зони з правого боку)

Рис. 15 – Дифузійна зона в  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  в характеристичному випромінюванні Cr ( $K_{\alpha}$ ) після відпалу при 1973 К і витримки 5 год в умовах НВЧН і ТН

Зіставлення процесів фазових перетворень при синтезі ітріюалюмінієвого гранату із сумішей порошків  $3Y_2O_3:5(Al_2O_3+3\%Y-TZP)$  при НВЧН (24 ГГц) і ТН в середовищі повітря. Дослідження проведено на високодисперсних порошках оксидів  $Y_2O_3$  (ИТО–ЛЮМ ТУ-48-4-191-72, вміст основної речовини 99,99%,  $D_4=250$  нм) і  $Al_2O_3+3\%Y-TZP$  (отриманий методом комбінованого сумісного

осадження–гідротермального синтезу,  $D_q=40$  нм). Дифрактограма порошку  $Al_2O_3+3\%Y-TZP$  характеризувалася наявністю кристалічних фаз  $\alpha-Al_2O_3$  і  $\gamma-Al_2O_3$ , співвідношення між якими складало відповідно 26,4 і 73,6 %, та  $\sim 54$  % рентгеноаморфної фази. Відомо, що при ТН синтез YAG відбувається в результаті послідовних фазових перетворень  $Y_4Al_2O_9(YAM) \rightarrow YAlO_3(YAP) \rightarrow Y_3Al_5O_{12}(YAG)$  завдяки переважній дифузії іонів  $Al^{3+}$  в  $Y_2O_3$ . Встановлено, що в умовах НВЧН при синтезі фази YAG температури фазових перетворень знижуються на 100–300 град у порівнянні з відповідними температурами при ТН. Початкова температура утворення фази YAG при НВЧН становить 1273 К, а при ТН – 1573 К (рис. 16).



1, 4 – YAM;  
2, 5 – YAP;  
3, 6 – YAG

Рис. 16 – Температурні залежності вмісту фаз після відпалу сумішей оксидів  $3Y_2O_3:5(Al_2O_3+3\%Y-TZP)$  в умовах НВЧН (1, 2, 3) і ТН (4, 5, 6) в середовищі повітря і витримці 1 год

Аналіз впливу НВЧН (24 ГГц) на процеси масопереносу, фазоутворення і формування мікроструктури в дифузійній зоні пари оксиду  $Y_2O_3$  і композиту  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  при температурі 1973 К і витримці 5 год у вакуумі. Експерименти проведені на дифузійній парі, складеній із спеченого композиту  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  з пористістю 8 % і розміром зерна  $L=12$  мкм, та тонкого порошкового шару товщиною  $\sim 1$  мм дисперсного  $Y_2O_3$  з  $D_q=120$  нм. В умовах ТН дифузійна зона сформувалася тільки в  $Y_2O_3$  і складалася послідовно з шарів фаз YAM ( $\sim 10$  мкм), YAP (4 мкм) і YAG (12 мкм) (рис. 17а, 18а). В умовах НВЧН дифузійна зона формується в обох зразках і складається з YAG ( $\sim 420$  мкм) і YAM ( $\sim 15$  мкм) (рис. 17б і 18б, в). На рис. 18б видно, що міжфазні границі YAG рухаються в двох напрямках, причому убік  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  – з більшою швидкістю, ніж убік  $Y_2O_3$ .

Утворення усіх трьох фаз в системі  $Al_2O_3-Y_2O_3$  супроводжується наступними скачками відносного питомого об'єму ( $\Delta V/V_0$ ) при переході через фазові границі: YAM ( $\Delta V/V_0=+3\%$ ); YAP ( $\Delta V/V_0=-17\%$ ); YAG ( $\Delta V/V_0=+11\%$ ), що знайшло відображення в формуванні мікроструктури дифузійних зон (рис. 18а, в). Оскільки фаза YAP характеризується максимальним, в порівнянні з іншими фазами, стрибком об'єму, тому її зародження і ріст ускладнені найбільше. В зв'язку з цим товщина цієї фази мінімальна в умовах ТН, а при НВЧН її взагалі не виявлено (рис. 17). На рис. 18а спостерігається пористість у фазі YAP при ТН, що може бути наслідком від'ємного стрибка об'єму при її утворенні.

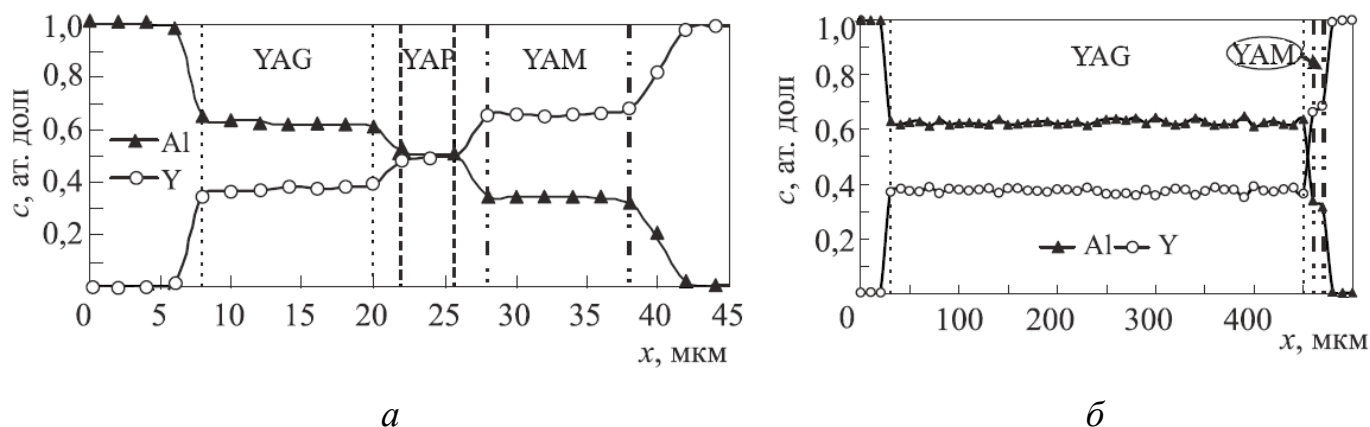


Рис. 17 – Концентраційні розподіли Al і Y в дифузійних зонах пари  $Y_2O_3-Al_2O_3+7\%Y-TZP$  після відпалу в умовах ТН (а) і НВЧН (б) при температурі 1973 К і витримці 5 год у вакуумі

Мікроструктура на рис. 18б–е виразно демонструє перерозподіл включень  $ZrO_2$  в процесі фазоутворення в умовах НВЧН, що може відбуватися як в результаті дифузії окремих іонів  $Zr^{4+}$ , так і шляхом захоплення включень  $ZrO_2$  як цілого рухомими границями. В останньому випадку поблизу міжфазної границі YAG–YAM утворюються скупчення включень  $ZrO_2$ , а замість них залишаються пори (рис. 18в, д). Внаслідок перерозподілу  $ZrO_2$  усередині фази YAG розмір її зерен зменшується від 15 мкм в зоні, вільній від  $ZrO_2$  (з боку  $Y_2O_3$ ), до 5,3 мкм з боку  $Al_2O_3$ , де включення  $ZrO_2$  у фазі є стопорами для переміщення ГЗ (рис. 18в–д). Переміщення великої кількості включень  $ZrO_2$  від границі YAG углиб  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$  (рис. 18б) може бути викликано їх захопленням рухомими ГЗ в процесі активної рекристалізації зерен  $Al_2O_3$  в зонах розтягувальних напруг, які обумовлені позитивним стрибком об'єму ( $\Delta V/V_0=+11\%$ ) при переході через границю фаз YAG і  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$ . Унаслідок цього розміри зерен в  $Al_2O_3$  при НВЧН набагато більші, ніж при ТН (рис. 18е, е).

На рис. 19 видно, що прошарки фази YAG поширюються уздовж границь зерен від фронту фази углиб зерен  $Al_2O_3$ , що свідчить про високу дифузійну проникність границь зерен в умовах НВЧН і діючих розтягувальних напруг, які сприяють утворенню вільних об'ємів в ГЗ. На основі встановлених особливостей формування мікроструктури дифузійної зони запропоновано механізм прискореного росту фази YAG в умовах НВЧН. Іони  $Y^{3+}$  дифундують уздовж ГЗ в  $Al_2O_3$  і формують прошарки фази YAG на границях зерен (рис. 19), розмір яких з часом збільшується завдяки поперечній дифузії  $Y^{3+}$  (у напрямі перпендикулярному границі зерна) через шар фази, що вже утворився, і границя фази YAG переміщується углиб зерна  $Al_2O_3$ . Заповнення зерен  $Al_2O_3$  фазою YAG призводить до швидкого просування міжфазної границі YAG– $Al_2O_3$  убік  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$ .



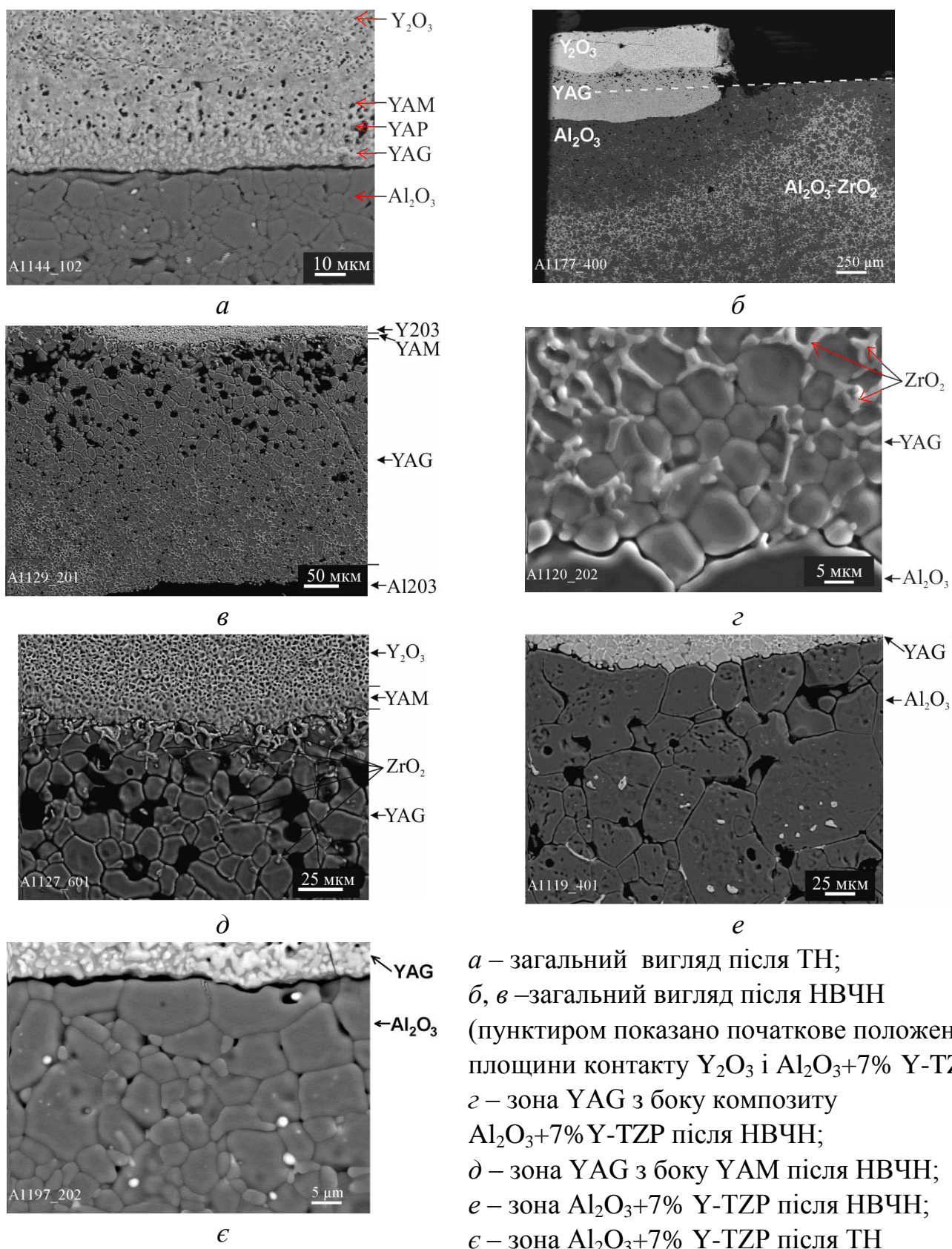
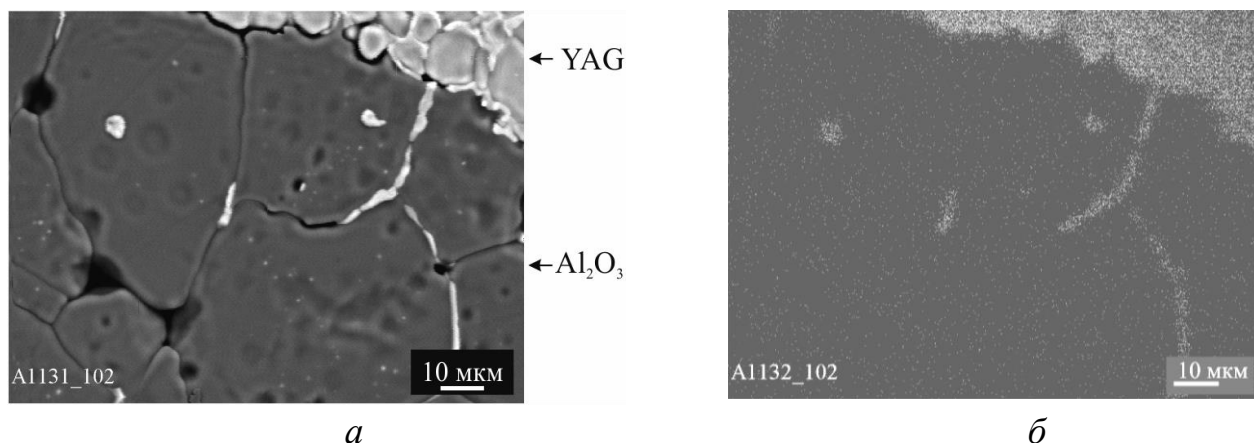


Рис. 18 – Мікроструктура дифузійних зон в парах  $Y_2O_3$  і  $Al_2O_3+7\% Y-TZP$  після ТН (*a, е*) і НВЧН (*б-е*) при температурі 1973 К і витримці 5 год у вакуумі (білі включення – Y-TZP)



*a* – РЕМ; *б* – в характеристичному випромінюванні  $Y(L_a)$

Рис. 19 – Мікроструктура дифузійної зони на границі фаз YAG і  $Al_2O_3+7\% Y-TZP$  після відпалу в умовах НВЧН

Лімітуючою ланкою кінетики фазоутворення YAG є об'ємна дифузія через шар фази YAG усередині зерна  $Al_2O_3$ . Час  $t$  заповнення зерна  $Al_2O_3$  фазою YAG визначено за рівнянням  $L=(Dt)^{1/2}$ , де  $D$  – коефіцієнт дифузії через шар фази YAG. У припущенні, що інші фази не впливають істотно на кінетику росту YAG, величину  $D$  обчислено за параболічним законом дифузійного росту однієї фази з часом  $t$ :  $\lambda^2=2D(C_1/C_2-1)t$ , де  $\lambda$  – товщина фази,  $C_1$  і  $C_2$  ( $C_1>C_2$ ) – концентрації на міжфазних границях. Розрахунок величини  $D$  через шар фази YAG при значеннях  $\lambda=12$  мкм і граничних концентраціях  $C_1=0,63$  і  $C_2=0,625$ , визначених по кривій  $C(x)$  на рис. 17а, показав, що  $D\approx 5\times 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с. Час заповнення зерна  $Al_2O_3$  з середнім розміром  $L=8,1$  мкм фазою YAG (рис. 18з) становить  $t\approx 2$  хв, що підтверджує обґрунтованість запропонованого механізму.

Виявлено явище диспергування шару фази YAG перед рухомих фронтом в процесі його поширення у бік  $Al_2O_3+7\% Y-TZP$  (рис. 18з, е). Це явище можна пояснити виникненням і накопиченням напруги всередині кожного зерна  $Al_2O_3$  при поширенні фронту фази YAG до його центру та появою нових ГЗ в незаповненій частині зерна внаслідок процесу полігонізації, уздовж яких йде прискорений масоперенос і відбувається відтік іонів  $Y^{3+}$  з границь в ці дрібні зерна.

Принципові відмінності процесів дифузійного масопереносу в умовах НВЧН і ТН можна пояснити впливом НВЧ поля на шар об'ємного заряду, який формується в результаті незбалансованого розподілу точкових дефектів в області заряджених дислокацій, границь зерен або на границях розділу фаз в іонних кристалах, що викликає збільшення дифузійної проникності границь зерен і вкладу масопереносу уздовж границь зерен. Збільшення вкладу масопереносу уздовж границь зерен сприяє росту фази YAG в обох зразках завдяки зустрічним потокам іонів  $Al^{3+}$  і  $Y^{3+}$  через шар фази до її протилежних границь, у той час як при ТН фаза YAG формується тільки в оксиді  $Y_2O_3$  при уніполярній дифузії іонів  $Al^{3+}$  у бік  $Y_2O_3$ .

Аналіз впливу НВЧН (30 ГГц) на фазові і структурні перетворення при спіканні порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки з добавками оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ).

Порівняльні дослідження  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перетворення і ущільнення порошків при спіканні проведені в середовищі азоту нормального тиску на трьох типах зразків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки: А-типу ( $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ), В-типу ( $\text{Si}_3\text{N}_4+3\% \text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ ) і С-типу ( $\text{Si}_3\text{N}_4+1,5\% \text{Al}_2\text{O}_3+2,5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ ), – в умовах НВЧН при швидкостях 30, 60 і 90 град/хв і ТН при швидкості 60 град/хв в діапазоні температур 1673–2023 К. Виявлено, що в умовах НВЧН початок ущільнення і  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перетворення при спіканні  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки відбувається при температурах, на 100–150 град нижчих в порівнянні з температурами, характерними для ТН (рис. 20). Збільшення швидкості НВЧН прискорює процеси ущільнення і фазового  $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміці лише при  $T < 1923$  К, а при температурах 1923–2023 К характер залежностей змінюється на протилежний (рис. 21). Ймовірно, що при більших швидкостях нагрівання висока щільність зразків, що досягається при низьких температурах, перешкоджає  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовому перетворенню. Встановлено, що швидкість нагрівання зразків 30 град/хв є оптимальною.

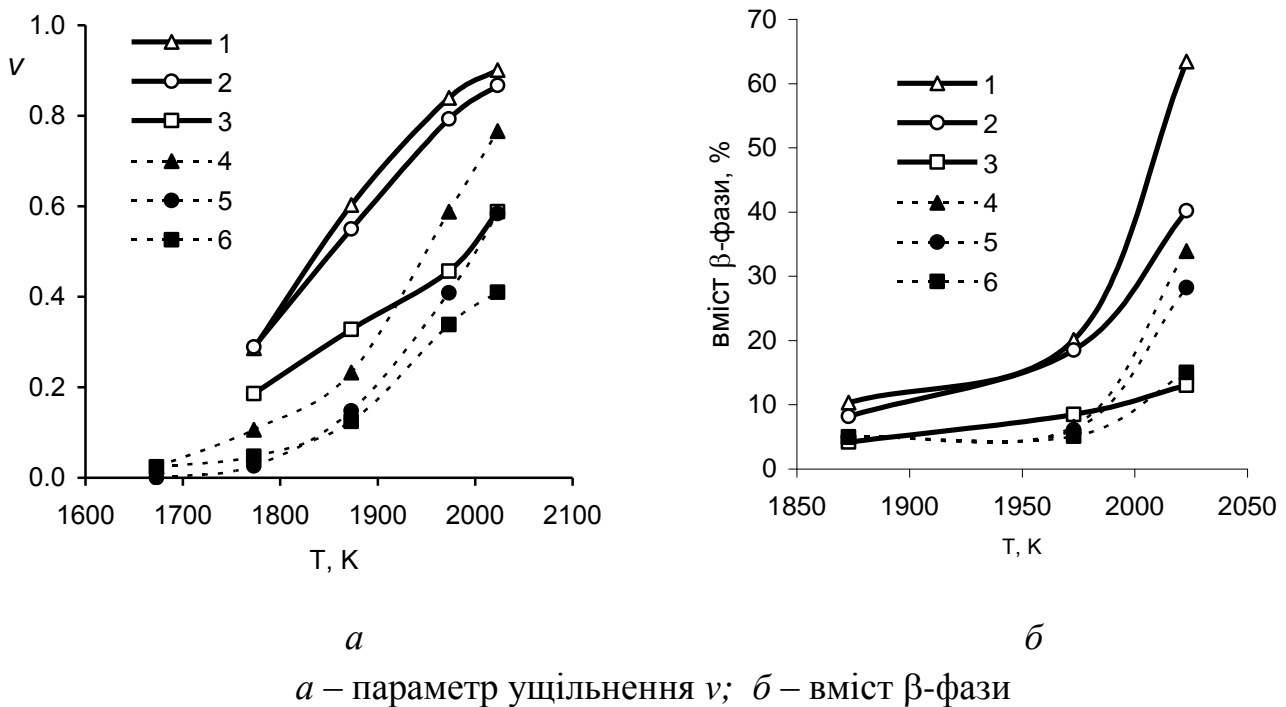
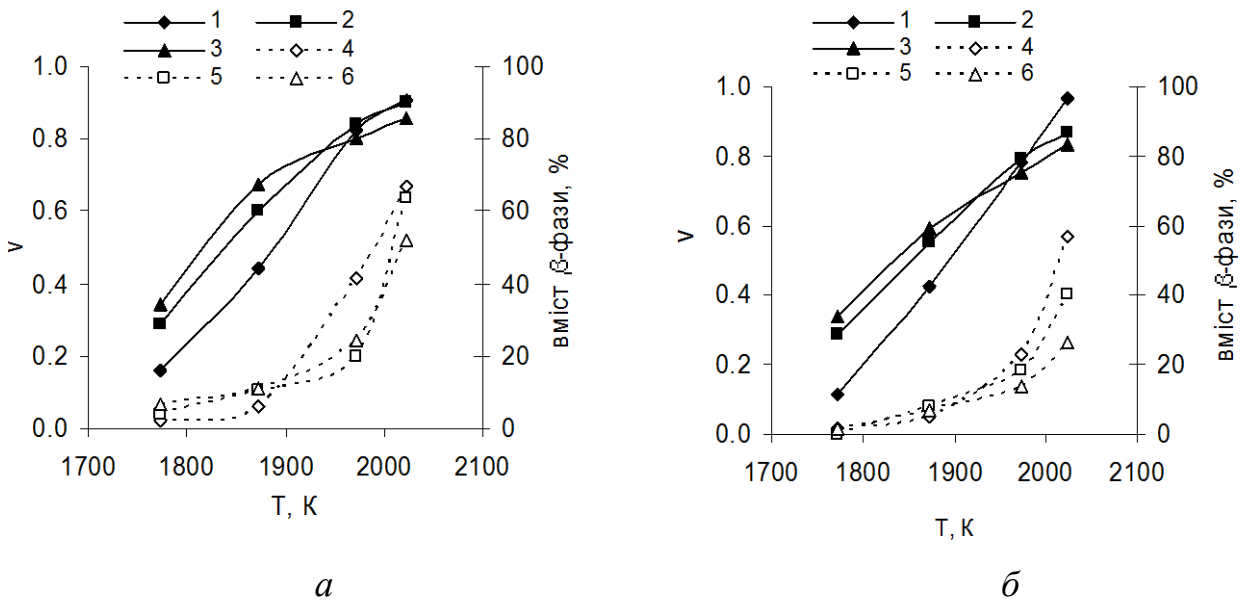


Рис. 20 – Температурні залежності параметра ущільнення  $v$  і вмісту  $\beta$ -фази в зразках  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки А-типу (1, 4); В-типу (2, 5) і С-типу (3, 6) після НВЧН (1, 2, 3) і ТН (4, 5, 6) зі швидкістю 60 град/хв

Фазове перетворення в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміці відбувається в результаті процесів розчинення зерен  $\alpha$ -фази в рідкій фазі, яка оточує зерна, утворення в ній зародків  $\beta$ -фази і подальшого росту її зерен. Відомо, що рідка фаза в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  може утворюватися при температурі 1618 К, а в системі з  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – при  $\sim 1773$  К. Фазове перетворення  $\text{Si}_3\text{N}_4$  відбувається в результаті процесів розчинення зерен  $\alpha$ -

фази в рідкій фазі, яка оточує зерна, утворення в ній зародків  $\beta$ -фази і подальшого росту її зерен. Відомо, що рідка фаза в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  може утворюватися при температурі 1618 К, а в системі з  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – при  $\sim 1773$  К.



*a* – А-тип; *б* – В-тип

Рис. 21 – Температурні залежності параметра ущільнення  $\nu$  і вмісту  $\beta$ -фази в зразках  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки при швидкостях НВЧН 30 (1, 4), 60 (2, 5) і 90 (3, 6) град/хв

При НВЧН спостерігається зниження рівня потужності НВЧ енергії при температурах  $\sim 1548$  К і  $\sim 1713$  К, яке необхідне для підтримки постійної швидкості нагрівання зразків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки з добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  відповідно (рис. 22). Ці дані свідчать про селективне поглинання НВЧ енергії вторинними склоподібними фазами і збільшення їх температури на  $\sim 60\text{--}70$  град (порівняно з температурою зразка) аж до появи рідкої фази. В результаті початок  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перетворення в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміці в умовах НВЧН відбувається при нижчих температурах, ніж при ТН.

Причинами прискорення процесів ущільнення і  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перетворення в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміці є також дія НВЧ поля на рідку фазу з іонною провідністю та механічно на частинки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Під впливом НВЧ поля в рідкій фазі виникають віртуальні вихрові потоки, які сприяють її постійному перемішуванню і здійснюють при цьому недифузійне перенесення розчинених в ній атомів  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В результаті оновлення міжфазної поверхні активуються як процеси розчинення-осадження, так і взаємне переміщення або ротація частинок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при ущільненні. Оскільки швидкість утворення  $\beta$ -фази лімітується дифузією атомів, то оновлення міжфазної поверхні змінює дифузійний характер процесу рідкофазного спікання  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки на дифузійно-кінетичний. Ще одним аргументом впливу НВЧ поля на рідку фазу є уповільнення ущільнення і фазового перетворення при зменшенні кількості оксидних добавок в зразках С-типу, що є наслідком малої кількості рідкої фази.



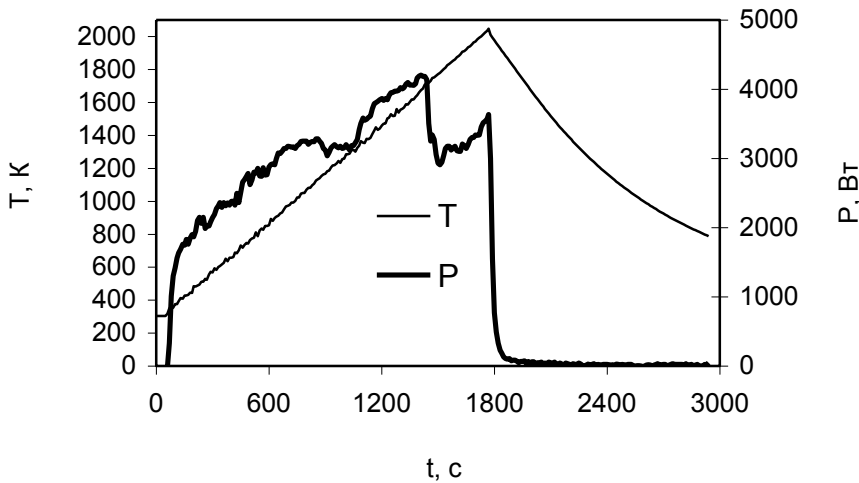


Рис. 22 – Типові залежності кінетичних кривих температурного режиму нагрівання  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки В-типу (Т) і зміни потужності (Р) НВЧ енергії поля в умовах НВЧН

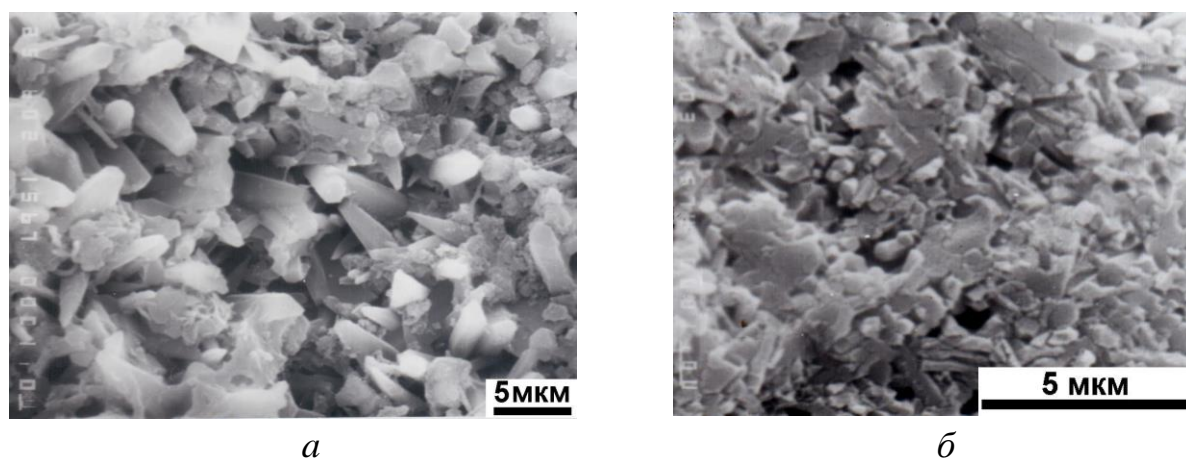
Механічні властивості  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки, одержаної при температурі 2073 К в умовах НВЧН і ТН. Значення твердості  $H_V$  і коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{Ic}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки, отриманої в умовах НВЧН, закономірно зростають при збільшенні часу витримки при спіканні (табл. 6). Це обумовлено збільшенням вмісту  $\beta$ -фази до 90–100% і зменшенням пористості, при цьому втрата маси складала 3–4%.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміка з добавками  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  характеризується вищими механічними властивостями, ніж з добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , незважаючи на те, що пористість спечених зразків з добавкою  $\text{Y}_2\text{O}_3$  була <1%, а з добавкою  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – 2,4%.

Таблиця 6 – Властивості кераміки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), одержаної при 2073 К в умовах НВЧН і ТН ( $t$  – ізотермічна витримка;  $\Theta$  – пористість;  $c$  – вміст  $\beta$ -фази,  $H_V$  – мікротвердість;  $HV$  – твердість;  $K_{Ic}$  – коефіцієнт тріщиностійкості)

Добавка ОРЗМ	Спосіб нагріву	$t$ , хв	$\Theta$ , %	$c$ , %	$H_V$ , ГПа	Твердість $HV$ , ГПа				$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
						Навантаження, Н				
					2	50	100	150	150	
$\text{Y}_2\text{O}_3$	НВЧН	0	4,3	100	15,9	11,9	11,6	12,0	8,1	
		30	0,9	94	18,2	16,0	16,2	14,8	9,2	
		60	0,9	91	19,5	-	-	-	-	
	ТН	60	2,9	65	15,9	9,7	9,4	10,0	7,7	
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	НВЧН	0	6,3	100	20,6	13,4	13,3	13,4	8,7	
		30	2,7	100	18,0	16,3	15,7	16,0	9,7	
		60	2,4	98	22,6	18,2	15,4	14,6	9,5	
	ТН	60	6,3	76	14,4	9,8	9,6	9,5	7,2	

Знижені значення твердості  $HV$  і коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{Ic}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки після ТН обумовлені меншим вмістом  $\beta$ -фази і більшою пористістю

зразків. Спінання в умовах НВЧ поля  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки сприяє росту більш подовжених стовпчастих зерен  $\beta$ -фази і формуванню "самоармованої" мікроструктури з покращеними механічними властивостями (рис. 23).



*a* – НВЧ; *б* – ТН

Рис. 23 – Фрактограми зразків кераміки  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ , отриманої при температурі 2073 К і витримці 1 год в умовах НВЧ і ТН

**В п'ятому розділі роботи** узагальнено результати роботи та викладено рекомендації щодо їх практичного використання.

Встановлено зв'язок емісійних характеристик WВа-МПК і ScВа-МПК на основі W- і W-Re-каркасів та алюмінатів і алюмоскандатів барію-кальцію з особливостями фазових і структурних перетворень на структурних рівнях різного масштабу в технології їх виготовлення і при випробуваннях на довговічність. Запропоновано узагальнену систематизацію даних про зв'язок емісійних характеристик ScВа-МПК і WВа-МПК на основі W- і W-Re-каркасів із складом і структурою емітерного шару адсорбованих речовин, визначених методом Оже-спектрометрії (табл. 3). Показано, що емісійна здатність при робочих температурах кожного типу МПК характеризується оптимальними величинами співвідношень амплітуд Оже-пиків адсорбованих речовин, зміна яких викликає підвищення роботи виходу і зниження довговічності МПК. Визначено ключові структурні фактори, що впливають на емісійну здатність і довговічність МПК. Розроблено наукові принципи структурної інженерії високоемісійних і довговічних МПК, на основі яких запропоновано конкретні етапи проектування МПК і керування процесами фазових і структурних перетворень на структурних рівнях різного масштабу.

Виявлені в роботі значні ефекти прискорення процесів ущільнення і фазоутворення при спіканні порошків в умовах НВЧ вказують на перспективи практичної реалізації мікрохвильової технології одержання керамічних матеріалів з іонним і іонно-ковалентним зв'язком. Вони показали зростання вкладу масопереносу уздовж границь зерен, збільшення дифузійної проникності границь зерен або границь розділу фаз і зміну дифузійного процесу рідкофазного спікання на

дифузійно-кінетичний. Особливості дії НВЧ поля на процеси масопереносу в порошкових керамічних матеріалах визначають принципово нові фізичні підходи до керування мікроструктурою в них, які неможливо досягти при ТН. Продемонстровано потенційні можливості створення керамічних композиційних матеріалів в умовах НВЧН на прикладі YAG і  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки з мікроструктурою, яка відрізняється від мікроструктури цих матеріалів, одержаних при ТН. Так, в умовах НВЧН в дифузійній парі, складеній із спеченого зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$  і порошкового шару із  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , можна отримати високотемпературне захисне покриття із фази YAG з високою адгезійною міцністю завдяки хімічній взаємодії в обох оксидах на відміну від ТН, де YAG утворюється тільки в  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Відомо, що коефіцієнт дифузії кисню в фазі YAG майже на 10 порядків нижчий, ніж в  $\text{ZrO}_2$ , що робить особливо привабливим використання YAG-кераміки для захисту виробів в окислювальному середовищі. На основі узагальнення результатів дослідження сформульовано принципи структурної інженерії керамічних гетерофазних матеріалів при їх створенні в НВЧ полі.

## ВИСНОВКИ

Вирішено науково-технічну проблему керування процесами фазових і структурних перетворень на структурних рівнях різного масштабу при виготовленні скандатних МПК нового покоління з підвищеними емісійними характеристиками та при створенні в умовах НВЧН порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями.

1. Встановлено зв'язок емісійних характеристик МПК різного типу з особливостями фазових і структурних перетворень в них, що ґрунтується на запропонованій матеріалознавчій парадигмі "елементний і фазовий склад  $\leftrightarrow$  технологія  $\leftrightarrow$  багаторівнева структура різного масштабу  $\leftrightarrow$  емісійні характеристики  $\leftrightarrow$  умови експлуатації (випробування на довговічність)  $\leftrightarrow$  деградація багаторівневої структури  $\leftrightarrow$  деградація емісійних характеристик". Визначено масштабну ієрархію структурних рівнів в МПК – електронний, атомно-молекулярний, наноструктурний, мезо-, мікро- і макроскопічний, – і проаналізовано відповідні їм структурні елементи. Електронний структурний рівень МПК, який характеризується електронною структурою комплексу "адсорбовані атоми і молекули – W (Re, Os Ir)", є ключовим, ефективність впливу якого на емісійні характеристики МПК в процесі роботи обумовлена фазовими і структурними перетвореннями на нижчих структурних рівнях, що визначаються технологією виготовлення катодів.

2. Обґрунтовано наукові принципи структурної інженерії високоемісійних і довговічних МПК: 1) оптимізація складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин для одержання заданих емісійних характеристик; 2) забезпечення стабільності складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин при експлуатації протягом тривалого часу шляхом постачання активних речовин із металевого каркасу з постійною швидкістю; 3) створення додаткового мезоскопічного структурного рівня в

МПК – плівки з нанорозмірною структурою і гетерофазним складом; 4) підвищення термостабільності мікроструктури і збереження конструкційних розмірів металевих каркасів; 5) оптимізація складу емісійно-активної речовини за емісійними характеристиками, фазовим складом і гігроскопічністю.

3. Здійснено мікроструктурне проектування ScBa-МПК, який складається з двох частин – поверхневої (мезоструктурний рівень) і об'ємної (мікроструктурний рівень). Завдяки створенню додаткового мезоскопічного структурного рівня – плівки з нанорозмірною і гетерофазною структурою, склад якої близький до складу об'ємної частини катоду, – досягнуто суттєво нижчі значення роботи виходу ScBa-МПК (1,29 і 1,34 еВ при температурах 950 і 1000 К відповідно), а також збільшено довговічність понад 20 тис. год при температурі 1150 К і густині струму 10 А/см<sup>2</sup> та не менше 2 тис. год при температурі 1250 К і густині струму 80 А/см<sup>2</sup>.

4. Визначено оптимальний склад емісійно-активної речовини на основі алюмоскандату барію і кальцію  $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$  з низькою гігроскопічністю і високою відтворюваністю емісійних характеристик, що складається із двох фаз –  $\text{Ba}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_6$  і  $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ , та розроблено ТУУ і ТІ на її одержання. Робота виходу ScBa-МПК на основі цієї ЕАР у вакуумі  $10^{-4}$  Па становить  $\varphi_{\text{ef}}(1070\text{ K})=1,65\text{--}1,71$  еВ, а довговічність складає не менше 10 тис. год при температурах випробування 1230 і 1340 К та густині струму 15–20 А/см<sup>2</sup>.

5. Встановлено принципові відмінності процесів дифузійного масопереносу в дифузійних парах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP}$  при НВЧН порівняно з ТН при температурі 1973 К, які полягають в збільшенні вкладу дифузії іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уздовж границь зерен з обмеженим відтоком в об'єм зерен, що узгоджується з більшою об'ємною долею границь зерен в  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP}$ . Ймовірною причиною цього є дія НВЧ поля на шар об'ємного заряду на границях зерен або границях розділу фаз, що виникає в іонних кристалах внаслідок незбалансованого розподілу точкових дефектів. Така дія може викликати підвищення температури в області границь зерен відносно об'єму зерен і сприяти переважному масопереносу вздовж границь зерен. При ТН основним механізмом масопереносу є взаємна об'ємна дифузія.

6. Виявлено активуючу дію НВЧ поля на процес конкурентного росту фаз в дифузійній парі  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP}$ , що полягає в прискореному рості фази YAG, швидкість росту якої при температурі відпалу 1973 К зростає більш ніж в 30 разів порівняно зі швидкістю її росту при ТН. Встановлено механізм дії НВЧ поля на прискорений ріст фази YAG, який ґрунтується на збільшенні дифузійної проникності границь зерен в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і зростанні вкладу масопереносу уздовж границь зерен, що сприяє росту фази YAG в обох оксидах завдяки зустрічним потокам іонів  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Y}^{3+}$ , тоді як при ТН фаза YAG утворюється тільки в оксиді  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при уніполярній дифузії іонів  $\text{Al}^{3+}$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Запропонований механізм узгоджується із отриманими даними про зниження температур фазових перетворень  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9\rightarrow\text{YAlO}_3\rightarrow\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в порошковій суміші оксидів  $3\text{Y}_2\text{O}_3:5(\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{Y-TZP})$  на 100–300 град при НВЧН у порівнянні з відповідними температурами при ТН.

7. Встановлено, що в умовах НВЧН процеси ущільнення і  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазове перетворення при спіканні порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки з добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  починаються при температурах на 100–150 град нижчих в порівнянні з температурами, характерними для ТН. Визначено механізм комплексної дії НВЧ поля на прискорення цих процесів, який полягає у появі рідкої фази з іонною провідністю в результаті селективного поглинання НВЧ енергії вторинними склоподібними фазами, наступному виникненні в ній вихрових потоків та у механічній дії НВЧ поля на частинки твердої фази. Цей механізм викликає оновлення міжфазної поверхні, збільшуючи швидкість процесів розчинення–осадження і ротаційного перегрупування частинок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на початкових стадіях ущільнення, внаслідок чого відбувається зміна дифузійного процесу рідкофазного спікання  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки на дифузійно-кінетичний.

8. Виявлено неповну гомогенізацію при утворенні твердих розчинів в еквімолярних порошкових сумішах  $\text{BaTiO}_3:\text{SrTiO}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  після НВЧН на відміну від цих процесів після ТН. Встановлено, що причиною цього є розпад утворених твердих розчинів в процесі охолодження, який викликано активуючою дією НВЧ поля на дифузію уздовж границь зерен.

9. Встановлено залежність механічних властивостей  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки від фазового складу і характеристик мікроструктури, сформованої в умовах НВЧН і ТН при температурі 2073 К. В умовах НВЧН отримано високощільну (з відносною густиною 97–99%)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміку з добавками  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , що характеризується значеннями мікротвердості  $H_V=22,6$  і  $19,5$  ГПа і коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{Ic}=9,5$  і  $8,1$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  відповідно.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміка з добавками  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$  після ТН має нижчі значення мікротвердості  $H_V=14,4$  і  $15,9$  ГПа та коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{Ic}=7,2$  і  $7,7$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  при відносній густині 94 і 97% та вмісті  $\beta$ -фази 76 і 65% відповідно.

10. Сформульовано принципи структурної інженерії керамічних гетерофазних матеріалів при їх створенні в НВЧ полі: 1) принцип визначальної ролі електронної структури речовин, що характеризує їх здатність до поглинання НВЧ енергії та інші електрофізичні властивості; 2) принцип гетерофазності керамічних матеріалів на основі систем з незворотним фазовим перетворенням компонентів, або систем, що вміщують добавки з селективною абсорбцією НВЧ енергії, які можуть викликати прискорення утворення рідкої фази і зміни дифузійного процесу рідкофазного спікання на дифузійно-кінетичний; 3) принцип нерівноважності структури вихідних нанорозмірних керамічних порошків із значною кількістю заряджених структурних дефектів (точкові дефекти кристалічної ґратки, дислокації, розвинуті вільна і міжфазова поверхні, границі зерен), що можуть бути джерелами і стоками вакансій.

11. Розроблено технологію виготовлення високоемісійних і довговічних ScBa-МПК, які пройшли стендові випробування в ДП НДІ "Оріон". ScBa-МПК показали високі і стабільні емісійні характеристики МПК і закладені в основу розробок новітніх потужних НВЧ електровакуумних приладів. Експериментальні

випробування ScBa-МПК, проведені в Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського “Харківський авіаційний інститут”, показали високу ефективність за щільністю струму, стійкістю конструкції до термоциклів і підвищення ресурсу та довели перспективність їх використання в потужних електроракетних двигунах космічних апаратів. Одержані результати підтвержені двома актами випробувань.

### Список опублікованих праць за темою дисертації:

#### *Статті:*

1. Гетьман О.И. Принципы структурной инженерии импрегнированных металлопористых катодов / О.И. Гетьман, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 2014. – № 11/12. – С. 104–131. (*Особистий внесок здобувача: самостійно розроблено принципи структурної інженерії при проектуванні і виготовленні високоемісійних і довговічних МПК.*)
2. Гетьман О.И. Микроструктурное проектирование скандатных импрегнированных металлопористых катодов // Наноструктурное материаловедение. – 2014. – № 3–4. – С. 36–41.
3. Bekh I.I. Influence of matrix material on the mechanism of emission from Sc–Ba impregnated thermionic emitters / I.I. Bekh, O.I. Getman, V.V. Il'chenko, A.E. Lushkin, V.V. Panichkina, S.P. Rakitin // Ukrainian Journal of Physics. – 2009. – Vol. 54, No. 3. – P. 297–302. (*Особистий внесок здобувача: розроблено технологію виготовлення ScBa-МПК, виготовлено ScBa-МПК на основі W–Re-каркасу, проведено дослідження емісійних характеристик і випробування на довговічність, і спільно із співавторами проаналізовано зв'язок між емісійними характеристиками та складом і структурою емітерного шару.*)
4. Гетьман О.И. Влияние фазового состава барий-кальциевых алюмоскандатов на эмиссионные характеристики импрегнированных катодов / О.И. Гетьман, С.П. Ракитин, В.В. Паничкина З.П. Рудь // Порошковая металлургия. – 2000. №11/12. – С. 75–82. (*Особистий внесок здобувача: досліджено і розроблено технології виготовлення ЕАР на основі системи BaO–CaO–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та проаналізовано вплив фазового складу ЕАР на емісійні характеристики ScBa – МПК.*)
5. Ракітін С.П. Вивчення механізму емісії високострумівих імпрегнованих скандатних катодів / С.П. Ракітін, В.В. Панічкіна, О.І. Гетьман, В.В. Ільченко, О.Є. Лушкін, І.І. Бех // Зб. “Фундаментальні орієнтири науки”. Київ: Академперіодика – 2005. – С. 224–238. (*Особистий внесок здобувача: самостійно розроблено технологію виготовлення ScBa-МПК, проведено дослідження їх емісійних характеристик і випробування на довговічність, і спільно із співавторами проаналізовано зв'язок між емісійними характеристиками та складом і структурою емітерного шару.*)
6. Гетьман О.И. О причинах низкой эмиссионной способности металлопористых катодов / О.И. Гетьман, А.Е. Лушкін, В.В. Паничкина, С.П.

Ракитин, З.П. Рудь, В.П. Смирнов // Известия РАН, сер.физическая. – 1994. – Т. 58, №10. – С. 76-79. (*Особистий внесок здобувача*: проведено дослідження емісійних характеристик і випробування WВа–МПК на довговічність, виконано МРСА поверхні катодів. Спільно із співавторами встановлено структуру тривимірних кристалітів ВаО–СаО і пояснено причини зниження емісійної здатності МПК.)

7. **Гетьман О.И.** Влияние микроструктуры на механизм эмиссии металлопористых вольфрамо-бариевых катодов / О.И. Гетьман, А.Е. Лушкин, В.В. Паничкина, С.П. Ракитин // Порошковая металлургия. – 2005. – №11/12. – С. 97–108. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлено WВа–МПК, проведено мікроструктурний аналіз каркасів МПК та спільно із співавторами проаналізовано залежність емісійних характеристик від складу емітерного шару та мікроструктури W-каркасів.)

8. **Гетьман О.И.** Применение порошков сплавов системы вольфрам-рений для изготовления каркасов импрегнированных катодов Сообщение 2. Эмиссионная способность барийсодержащих импрегнированных катодов с каркасами на основе вольфрам-рениевых сплавов / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, С.П. Ракитин, З.П. Рудь, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1999. – №1/2. – С. 25–30. (*Особистий внесок здобувача*: проведено дослідження емісійних характеристик і випробування на довговічність МПК основі W–Re-каркасу.)

9. **Гетьман О.И.** Стабилизация микроструктуры вольфрамовых каркасов металлопористых катодов / О.И. Гетьман, В.В. Скороход, Н.А. Крылова // Электрические контакты и электроды: Труды Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия “Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия”. Редкол.: Минакова Р.В. (отв. ред.) и др. — Киев: — 2014. — 269 с. (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз стабільності W-каркасів із порошків W марки ВЧДК і ВА та визначено шляхи збереження їх стабільності.)

10. **Гетьман О.И.** Физико-технологические свойства порошков вольфрама марки ВА / О.И. Гетьман, С. П. Ракитин, В.Д. Шепелева, Л.Г Кабакова, М.А. Михайленко // Порошковая металлургия. – 1992. – №11. – С.11–16. (*Особистий внесок здобувача*: визначено фізико–технологічні властивості порошків вольфраму марки ВА з метою їх застосування в МПК.)

11. **Гетьман О.И.** Спекание дисперсной смеси порошков W–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1995. – №11/12. – С. 10–15. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив дисперсно-розподілених частинок 1–10%(об.)Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стабільність пористих каркасів із порошків W з D<sub>q</sub>=4 мкм.)

12. **Getman O.I.** Microstructure transformation of thin films on working surface of impregnated cathodes / O.I. Getman, V.V. Panichkina // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, No 1. – P. 62–66. (*Особистий внесок здобувача*: встановлено зв’язок емісійних характеристик МПК М-типу із змінами мікроструктури тонких плівок (Os, Ir) в процесі випробування на довговічність.)

13. **Гетьман О. И.** Влияние размерного фактора на спекание композитов системы W-  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 2004. – №5/6. – С. 21–27. (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз стабільності пористих каркасів, виготовлених із суміші порошків W–(1–10)%(об.) $\text{Sc}_2\text{O}_3$  різної дисперсності.*)
14. **Гетьман О.И.** Эволюция структуры металлопористого катода с вольфрамовым каркасом в процессе работы / О.И. Гетьман, А.Е. Корольков, М.А. Михайленко, С.П. Ракитин, З.П. Рудь, З.П. Сухоярская // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1991. – Вып. 5. – С. 17–24. (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз порової мікроструктури W-каркасів WВа-МПК в процесі циклічних випробувань при підвищених температурах.*)
15. **Гетьман О.И.** Компьютерный анализ изображений микроструктуры при разработке новых материалов // Ceramics, Polish Ceramic Bulletin – 2005. – Vol. 89. – P. 171–180.
16. **Getman O.I.** Diffusion Processes in Ba-Sr-Titanate System under Microwave Heating / O.I. Getman, V.V. Panichkina, V.V. Skorokhod, E.A. Shevchenko, V.V. Holoptsev // Key Engineering Materials. – 2002. – Vol. 206.–213. – P. 389-392. (*Особистий внесок здобувача: досліджено вплив НВЧН на процеси ущільнення і утворення твердих розчинів BaSr-титанатів.*)
17. **Getman O.I.** Correlation between densification and  $\beta$ -phase formation at microwave sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics / O.I. Getman, V.V. Panichkina, V.V. Skorokhod, I.V. Plotnikov, V.V. Holoptsev // Advances in Microwave And Radio Frequency Processing / editor M. Willert-Porada, Springer. – 2006. – P. 553–561. (*Особистий внесок здобувача: виконано аналіз процесів ущільнення, утворенням  $\beta$ -фази і формування микроструктури  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки при НВЧН і ТН.*)
18. **Гетьман О.И.** Взаимная диффузия и структурные изменения в диффузионной паре  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$  в условиях сверхвысокочастотного нагрева / **О.И. Гетьман**, В.В. Паничкина, Л.Н. Парицкая, П.Я. Радченко, А.В. Самелюк, В.В. Скороход, Ю.В. Быков, А.Г. Еремеев // Порошковая металлургия. – 2012. – 11/12. – С. 11–22. (*Особистий внесок здобувача: досліджено процеси взаємної дифузії і формування микроструктури дифузійної зони в оксидах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ , проаналізовано зі співавторами механізми процесів взаємної дифузії.*)
19. **Гетьман О.И.** Влияние микроволнового нагрева на процессы массопереноса, фазообразования и микроструктурные превращения в диффузионной паре  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, Л.Н. Парицкая, В.В. Скороход, А.В. Самелюк, Ю.В. Быков, А.Г. Еремеев // Порошковая металлургия. – 2014. – №1/2. – С.12–25. (*Особистий внесок здобувача: досліджено концентраційні залежності і микроструктуру дифузійної зони в дифузійній парі  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3(7\% \text{ZrO}_2)$ , спільно з співавторами проаналізовано механізм впливу НВЧ поля на процеси масопереносу фазо-та структуроутворення.*)



20. **Гетьман О.И.** Особенности диффузионных процессов и структурообразования при спекании в условиях СВЧ нагрева порошков систем с неограниченной взаимной растворимостью  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, П.Я. Радченко, В.В. Скороход, М.Г. Андреева, А.Г. Еремеев, В.В. Холопцев // Порошковая металлургия. – 2009. – №5/6. – С. 41–53. (*Особистий внесок здобувача*: встановлено відмінності процесів взаємної дифузії при ущільненні еквімолярних порошкових сумішей  $\text{BaTiO}_3\text{:SrTiO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}_2\text{O}_3$  в умовах НВЧН і ТН.)
21. **Гетьман О.И.** Влияние СВЧ поля на диффузионные процессы в монокристаллах  $\text{KCl--KBr}$  / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, П.Я. Радченко, А.В. Самелюк., В.В. Скороход В.В., А.Г. Еремеев, И.В. Плотников, В.П. Мацокин // Порошковая металлургия. – 2008. – №11/12. – С. 47–58. (*Особистий внесок здобувача*: досліджено методичні особливості формування мікроструктури і взаємної дифузії в монокристалах  $\text{KCl--KBr}$  при НВЧН і ТН і спільно із співавторами проаналізовано вплив НВЧ поля на ці процеси.)
22. **Getman O.I.** Investigation of diffusion in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  under microwave heating / O.I. Getman, V.V. Panichkina, P.Ya. Radchenko, A.V. Samelyuk., V.V. Skorokhod, A.G. Eremeev, I.V Plotnikov // Ceramics, Polish Ceramic Bulletin. – 2008. – Vol. 101. – P. 35–40. (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз концентраційних залежностей в дифпарі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  методом Больцмана-Матано.)
23. Быков Ю.В. Спекание керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками, содержащими оксид иттрия и оксид иттербия при микроволновом и традиционном нагревах / Ю.В. Быков, **О.И. Гетьман**, В.В. Паничкина, И.В. Плотников, В.В. Скороход, В.В. Холопцев // Порошковая металлургия. – 2001. – №3/4 – С.20–30. (*Особистий внесок здобувача*: проведено порівняльний аналіз процесів ущільнення і формування мікроструктури кераміки на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки при НВЧН і ТН, проаналізовано механізми впливу НВЧ поля на ці процеси.)
24. **Getman O.I.** Mechanical Properties of Microwave Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based Ceramics / O.I. Getman, V.V. Holoptsev, V.V. Panichkina, I.V. Plotnikov, V.K. Soolshenko // Science of Sintering. – 2002. – Vol 34. – P. 223–229. (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз механічних властивостей  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -кераміки залежно від фазового складу і мікроструктури зразків.)

#### **Патенти:**

25. Пат. 10312 Україна, МПК H01J 1/13, H01J 19/00. Металопористий катод / Васильчук М.Я., Ракітін С.П., **Гетьман О.И.**, заявник і патентоволодар науково-дослідний інститут "Оріон". – № 94076436; заявл. 28.07.94; опубл. 25.12.1996, Бюл. №4. (*Особистий внесок здобувача*: запропоновано використовувати гетерофазний склад плівки для  $\text{ScBa}$ -МПК, що включає алюмоскандат барію-кальцію і вольфрамат скандію.)

#### **Матеріали конференцій:**

26. **Гетьман О.И.** Вплив НВЧ електромагнітного поля на процеси масопереносу, фазо-та структуроутворення в іонних та іонно-ковалентних матеріалах / Зб. праць

IV-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (7–10 жовтня 2015), – К.: Україна, 2015. – С.113–114.

27. Быков Ю.В Влияние микроволнового поля на синтез  $Y_3Al_5O_{12}$  / Ю.В. Быков, **О.И. Гетьман**, С.В. Егоров, А.Г. Еремеев, В.В. Паничкина, И.В. Плотников, А.А. Сорокин / Труды 7-й межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» – Крым: ИПМ НАН Украины, 2012. – С. 138. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлено порошкову суміш і проведено аналіз впливу НВЧ поля на процеси фазових перетворень при синтезі ітріюалюмінієвого гранату.)

28. **Гетьман О.И.** Влияние СВЧ поля на массоперенос и изменение микроструктуры в оксидной керамике  $Al_2O_3(ZrO_2)-Cr_2O_3$  / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, П.Я. Радченко, А.В. Самелюк, В.В. Скороход, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников, Л.Н. Парицкая / Материалы 9-й межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (20-21 сентября 2011, г. Минск). – БГУ, 2011. – С. 37-39. (*Особистий внесок здобувача*: вивчено вплив НВЧ поля на особливості масопереносу і формування микроструктури в оксидній кераміці.)

29. Гетьман О.И. Влияние СВЧ поля на гомогенизацию при спекании эквимолярной смеси порошков  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  / О.И. Гетьман, В.В. Скороход, В.В. Паничкина, П.Я. Радченко, М.Г. Андреева, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников / Тр. 4-ой межд. конф. HighMatTech (7–11 октября 2013, г. Киев). – Украина, 2013.– С. 167. (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз впливу НВЧ поля на розпад твердого розчину.)

30. Egorov S.V. Solid State Phase Transformations in  $Al_2O_3-Y_2O_3$  Powder Compacts at Microwave Heating / S.V. Egorov, A.G. Eremeev, A.A. Sorokin, K.I. Rybakov, Y.V. Bykov, **O.I. Getman**, V.V. Panichkina / 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications ( 23-27 July 2012, Hillon Long Beach). –California, USA, 2012. – P. 63–64. (*Особистий внесок здобувача*: виготовлено експериментальні зразки і проаналізовано вплив НВЧН на процеси фазових перетворень в системі  $Al_2O_3-Y_2O_3$ .)

31. **Гетьман О.И.** Электрофизические свойства оксидов системы  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  после СВЧ- и традиционного спекания / О.И Гетьман, Е.В. Кириленко, В.Я Петровский, П.Я. Радченко, В.В. Скороход, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников / Тезисы докладов 3-й межд. конф. “High Mat Tech” (3–7 октября 2011, г. Киев), Украина, 2011. – С. 310. (*Особистий внесок здобувача*: проаналізовано вплив НВЧН на електрофізичні властивості оксидів системи  $Al_2O_3-Cr_2O_3$ .)

32. **Гетьман О.И.** Химический состав эмитирующей поверхности скандатных катодов до и после испытаний на долговечность / О.И Гетьман, И.И. Бех, А.Е. Лушкин, В.В. Паничкина, С.П. Ракитин / Тезисы докладов межд. конф. “Современное материаловедение: достижения и проблемы” (26–30 сентября 2005, г. Киев), Украина, 2005. – С.485-486. (*Особистий внесок здобувача*: проаналізовано вплив складу емітерного шару на емісійні властивості ScBa-МПК при випробуваннях на довговічність.)

33. **Гетьман О.И.** Влияние пленки Os–Ir–Al на эмиссионные свойства скандатных катодов / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина / Труды 3 межд. конф. “Материалы и покрытия в экстремальных условиях” (г. Кацивели–Понизовка) Автономная республика Крым, Украина, 2004. – С. 328-329. (*Особистий внесок здобувача: досліджено і проаналізовано вплив плівки Os–Ir–Al на емісійні характеристики ScBa-МПК.*)

### АНОТАЦІЯ

**Гетьман О.І.** Керування структурно-фазовими перетвореннями в імпрегнованих металопористих катодах та керамічних матеріалах під дією високих температур та НВЧ поля. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Дисертація **присвячена** вирішенню важливої науково-технічної проблеми керування процесами фазових і структурних перетворень при створенні високоемісійних і довговічних термоелектронних імпрегнованих скандатних металопористих катодів (МПК) та при одержанні порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями в НВЧ полі.

Вказану проблему вирішено шляхом встановлення взаємозв'язку між емісійними характеристиками МПК і структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу при виготовленні і випробуваннях МПК на довговічність. Обґрунтовано наукові принципи структурної інженерії МПК на основі ієрархії структурних рівнів в них і розроблено технологію виготовлення високоемісійних і довговічних скандатних МПК нового покоління. Встановлено механізми дії НВЧ поля на процеси масопереносу і структурно-фазові перетворення при спіканні порошків і відпалу дифузійних пар керамічних матеріалів з іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку та різним типом фізико-хімічної взаємодії компонентів на основі систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ . Сформульовано наукові принципи структурної інженерії одержання керамічних гетерофазних матеріалів в НВЧ полі.

**Ключові слова:** імпрегнований металопористий катод, емісія, надвисокочастотне нагрівання, дифузія, фазові і структурні перетворення, спікання, синтез, керамічний гетерофазний матеріал.

## АННОТАЦИЯ

**Гетьман О.И. Управление структурно-фазовыми превращениями в импрегнированных металлопористых катодах и керамических материалах под воздействием высоких температур и СВЧ поля. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению важной научно-технической проблемы управления процессами структуро- и фазообразования при создании высокоэмиссионных и долговечных термоэлектронных импрегнированных скандатных металлопористых катодов (МПК) нового поколения для СВЧ электровакуумных приборов, а также при получении порошковых керамических материалов в условиях СВЧ нагревания (СВЧН).

Проблема решена путем установления взаимосвязи между эмиссионными характеристиками МПК и структурно-фазовыми превращениями на структурных уровнях разного масштаба при изготовлении и испытаниях МПК на долговечность. Предложена обобщенная систематизация данных о связи эмиссионных характеристик традиционных и скандатных МПК на основе W- и W-Re-каркасов со структурой и составом эмиттерного слоя адсорбированных веществ, определенным методом Оже-спектрометрии.

Разработаны конкретные этапы структурной инженерии высокоэмиссионных и долговечных МПК для проектирования и управления процессами их формирования на структурных уровнях разного масштаба: 1) оптимизация состава и структуры эмиттерного слоя адсорбированных веществ для получения заданных эмиссионных характеристик; 2) обеспечение стабильности состава и структуры эмиттерного слоя адсорбированных веществ при эксплуатации в течение длительного времени путем доставки активных веществ из металлического каркаса с постоянной скоростью; 3) создание дополнительного мезоскопического структурного уровня в МПК – пленки с наноразмерной структурой и гетерофазным составом; 4) повышение термостабильности микроструктуры и сохранение конструкционных размеров металлических каркасов; 5) оптимизация состава эмиссионно-активного вещества по эмиссионным характеристикам, фазовому составу и гигроскопичности.

Определен оптимальный состав эмиссионно-активного вещества на основе алюмоскандата бария и кальция  $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$  с малой гигроскопичностью и высокой воспроизводимостью эмиссионных характеристик, который состоит из двух фаз, –  $\text{Ba}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ , и разработаны технические условия и технологическая инструкция на его получение. Работа выхода катодов на основе этого эмиссионно-активного вещества при 1070 К в

вакууме  $10^{-4}$  Па равна 1,65–1,71 eВ, а долговечность составляет не менее 10 тыс. ч при температурах испытания 1230 и 1340 К и плотности тока 15–20 А/см<sup>2</sup>.

Осуществлено микроструктурное проектирование скандатных МПК, который состоит из двух частей – поверхностной (мезоструктурный уровень) и объемной (микроструктурный уровень). Благодаря созданию дополнительного мезоскопического структурного уровня – пленки с наноразмерной и гетерофазной структурой, состав которой близок к составу объемной части катода, достигнуты более низкие значения работы выхода скандатных МПК 1,29 и 1,34 eВ при температурах 950 и 1000 К, соответственно, а также увеличена долговечность свыше 20 тыс. ч при температуре 1150 К и плотности тока 10 А/см<sup>2</sup> и не менее 2 тыс. год при температуре 1250 К и плотности тока 80 А/см<sup>2</sup>.

Усовершенствована технология получения стабильных прессованных W-каркасов для МПК, в которой в отличие от существующей технологии их изготовления из порошков W марки ВЧДК используется порошок вольфрамовый марки ВА с регламентированной дисперсностью.

Скандатные МПК, изготовленные по разработанной технологии, прошли стендовые испытания на государственном предприятии НИИ "Орион" и показали высокие и стабильные эмиссионные характеристики и заложены в основу разработок новейших мощных СВЧ электровакуумных приборов. Испытания скандатных МПК, проведенные в Национальном аэрокосмическом университете им. Н.Е. Жуковского "Харьковский авиационный институт", показали высокую эффективность по плотности тока, стойкости конструкции к термоциклам и повышению ресурса и доказали перспективность их использования в мощных электроракетных двигателях космических аппаратов. Полученные результаты подтверждены двумя актами испытаний.

Установлено изменение характера диффузионных процессов в структурно-фазовых превращениях при получении ионных и ионно-ковалентных материалов с разным типом физико-химического взаимодействия компонентов на основе систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$  в условиях СВЧН. Обнаружено увеличение вклада зернограничной диффузии при формировании диффузионных зон в диффузионной паре  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP}$  в условиях СВЧН по сравнению с традиционным нагревом (ТН). Предложен механизм ускоряющего влияния СВЧН на рост фазы YAG, который основан на изменении структуры границ зерен и увеличении их диффузионной проницаемости в СВЧ поле. Установлен комплексный механизм влияния СВЧ поля на процессы ускорения уплотнения и  $\alpha\rightarrow\beta$ -фазового превращения порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики, который заключается в селективном поглощении СВЧ энергии вторичными стекловидными фазами, что приводит к появлению жидкой фазы с ионной проводимостью при низшей температуре с последующим возникновением в ней вихревых потоков и в механическом воздействии на частицы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Этот механизм вызывает обновление межфазной

поверхности, увеличивая скорость процессов растворения-осаждения и ротационной перегруппировки частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на начальных стадиях уплотнения, в результате чего происходит изменение диффузионного процесса жидкофазного спекания  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики на диффузионно-кинетический. Установлено повышение механических свойств  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики сформированной в условиях СВЧН по сравнению с традиционной технологией.

Сформулированы научные принципы структурной инженерии керамических гетерофазных материалов при спекании порошков в условиях СВЧН.

**Ключевые слова:** импрегнированный металлопористый катод, эмиссия, сверхвысокочастотный нагрев (микроволновой нагрев), диффузия, фазовые и структурные превращения, спекание, синтез, керамический гетерофазный материал.

## ABSTRACT

### **Getman O.I. Control of Structure and Phase Transformations in Impregnated Dispenser Cathodes and Ceramic Materials under High Temperatures and Microwave Heating. – Manuscript**

Thesis for Doctor Degree in Technical Sciences on Specialty 05.16.06 - Powder Metallurgy and Composite Materials. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016.

This thesis is devoted to the solution of an important scientific and technical problem of controlling the structure and phase formation in the course of production of both high-emission long-life thermoionic impregnated dispenser cathodes and powder ceramic materials under microwave heating (MWH).

The problem has been solved *via* the establishment of interaction between the cathode emission characteristics and the structural-phase transformations at different structural levels in the course of cathode fabrication and long-life tests. Science-grounded principles for cathode structure engineering are based on the hierarchy of structural levels. Techniques for fabrication of high-emission long-life scandate cathodes of the new generation have been developed. Also, the mechanisms of the MWH effect on the processes of mass transfer and structural-phase transformations during powder sintering and annealing of diffusion couples of ceramic materials on the basis of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$  systems characterized by ionic or ionic-covalent bonds and various types of physicochemical interaction have been established. Science-grounded principles for structure engineering in production of ceramic heterophase materials under MWH are formulated.

**Keywords:** impregnated dispenser cathode, emission, microwave heating, diffusion, phase and structural transformations, sintering, synthesis, ceramic heterophase material.

Підпис. до друку 26.05.2016. Формат 60x84/16. Ум.-друк. арк. 2,58. Тираж 100 пр. Зам. № 015-16.

Видавець та виготівник ТОВ “Видавництво КІМ”  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб’єктів  
видавничої справи серії ДК № 2888 від 3.07.2007 р.  
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3  
ОКТБ – корп. 5, оф. 140. Тел.: (044) 502-41-23.



