

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гетьман Ольги Іванівни “Керування структурно-фазовими перетвореннями в імпрегнованих металопористих катодах та керамічних матеріалах під дією високих температур та НВЧ поля”, подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

**Актуальність теми дисертації, відповідність спеціальності 05.16.06, новизна досліджень та отриманих результатів.**

Дисертаційна робота О.І. Гетьман спрямована на розв’язання актуальної науково-технічної проблеми розкриття механізмів структурно-фазових перетворень при розробці нового покоління термоелектронних скандатних ScBa-МПК та визначенню механізму ущільнення при спіканні і синтезі керамічних матеріалів під дією НВЧ поля і є **актуальною** як в прикладному, так і в науковому аспекті.

Катодне матеріалознавство займає важливе місце в техніці потужних і довговічних електронних НВЧ ЕВП. Їх експлуатаційні характеристики і термін служби визначаються, як правило, характеристиками катодів. МПК залишаються до цього часу найбільш придатними для застосування в потужних і довговічних НВЧ ЕВП, які наразі не можливо замінити твердотільними.

Вимоги до підвищення емісійних характеристик, терміну експлуатації і надійності МПК постійно зростають і потребують прецизійних технологій їх виготовлення, що базується на методах порошкової металургії. Актуальність систематичних і комплексних досліджень взаємозв’язку емісійної здатності МПК з їх фазовим складом і структурою на основі концепції структурної інженерії матеріалів спрямована в першу чергу на вивчення структурних аспектів в МПК, пошуку ключових параметрів структури, від яких залежить емісія і довговічність.

В останні десятиріччя одним із пріоритетних напрямків порошкової металургії є розробка мікрохвильових методів отримання композиційних

керамічних матеріалів, які сприяють зниженню характерних значень температур і тривалості процесів.

**Мета і задачі дослідження** сформульовано в дисертації О.І.Гетьман коректно та чітко. Повністю охарактеризовані *об'єкт та предмет досліджень, методи досліджень* описано у необхідній та достатній мірі.

Метою даної дисертаційної 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, що є безперечно актуальною на сьогоднішній день.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота Гетьман О.І. виконана у Інституті матеріалознавства ім. І.М. Францевича в рамках тем з відомчої тематики, цільових тем, а також проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України та Європейських грантів.

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

Наукова новизна отриманих результатів полягає в широті підходу до розв'язання вказаної проблеми. Новий рівень функціональних властивостей матеріалу із заданими властивостями можна досягти при створенні такого методу одержання, який забезпечує формування необхідного типу структури на різних структурних рівнях матеріалу.

Розв'язання проблеми керування фазовими і структурними перетвореннями при створенні імпрегнованих МПК і порошкових керамічних матеріалів під дією високих температур і НВЧ поля здійснено на основі принципів структурної інженерії і концепції ієрархії структурних рівнів в неорганічних матеріалах, які дозволяють розглянути з єдиної точки зору багатофакторний вплив особливостей електронної структури різних речовин та матеріалів на їх основі на процеси масопереносу і функціональні властивості,

зокрема на термоелектронну емісію МПК, діелектричну проникність та діелектричні втрати керамічних матеріалів, що визначають їх здатність до поглинання НВЧ енергії, та формування багаторівневої структури в цих матеріалах.

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

1. *Вперше сформульовані* наукові принципи структурної інженерії вискоемісійних 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 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.

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP}$  при НВЧН порівняно з традиційним нагріванням (ТН) при температурі 1973 К, які полягають у збільшенні вкладу дифузії іонів  $\text{Cr}^{3+}$  уздовж границь зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з обмеженим відтоком в їх об'єм, 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 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.

**Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків** зроблених у роботі, забезпечена коректною постановкою експериментів і використанням комплексу сучасних методів експериментального дослідження структури і фазового складу та властивостей, що включає рентгенофазовий аналіз; мікрорентгеноспектральний аналіз; визначення емісійних характеристик МПК; електронна Оже-спектрометрія; фрактографія та мікроелектронографія; кількісний металографічний аналіз мікроструктури; 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 та інші.

**Значимість для науки та практики висновків та рекомендацій дисертанта і конкретні шляхи їх використання.**

Дисертаційна робота О.І.Гетьман є завершеним науковим дослідженням, результати якого мають наукове та практичне значення. На високому науковому рівні проведено фундаментальні дослідження фазових і структурних перетворень при створенні та у період роботи МПК, а основі чого розроблено технологію виготовлення високоемісійних і довговічних ScBa-МПК. Стендові випробування в ДП НДІ "Оріон" і в Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут" показали високі і стабільні емісійні характеристики МПК скандатних катодів. Одержані результати підтверджено двома актами випробування, в яких обґрунтовано доцільність використання ScBa-МПК в НВЧ ЕВП і в потужних електроракетних двигунах космічних апаратів.

Результати вивчення впливу НВЧ поля на механізми структурних і фазових перетворень в іонних і іонно-ковалентних матеріалах дозволяють зробити висновок про перспективність практичної реалізації

високотемпературної мікрохвильової технології одержання багатокомпонентних композиційних керамічних матеріалів з керованою мікроструктурою. Сформульовані в роботі принципи структурної інженерії створення кераміки в умовах НВЧН суттєво розширюють можливості для проектування цільових мікроструктур керамічних матеріалів для нових областей техніки. Такий підхід ґрунтується на науково-обґрунтованому виборі фазових складових і організації структурних перетворень в НВЧ полі. Висновки і рекомендації дисертаційної роботи в сукупності демонструють її наукову цінність.

**Зміст автореферату дисертації та основних положень дисертації ідентичні.**

Автореферат О.І. Гетьман за змістом відповідає дисертації. Поставлені у дисертаційній роботі мета та задачі, а також основні наукові положення та висновки роботи відповідають положенням паспорту спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

#### **Апробація результатів дисертації.**

Матеріали дисертації опубліковані у 33 працях провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях. 20 статей опубліковано у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (SCOPUS, EBSCO, Ulrich's International Periodicals Directory, ELSEVIER та ін.) та 3 статті – у фахових журналах і збірниках України у галузі технічних наук. Отримано 1 патент України. Матеріали дисертації пройшли апробацію на 28 міжнародних симпозіумах та конференціях. 8 основних публікацій за матеріалами конференцій наведено в авторефераті. Основні результати дисертаційних досліджень та запропоновані дисертантом наукові положення в опублікованих роботах висвітлено повністю.

**Дисертацію** написано державною мовою, рисунки і таблиці оформлено відповідно до вимог. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел із 311 найменувань та 5 додатків. Повний обсяг роботи становить 413 сторінок, вона включає 290 сторінок тексту, 152 рисунки і 49 таблиць.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність, наукову новизну, практичну цінність, сформульовано мету роботи і завдання за двома основними напрямками досліджень.

В розділі 2 проведено аналіз наукових праць з проблеми фазових і структурних перетворень при виготовленні і експлуатації МПК та при створенні гетерофазних керамічних матеріалів в умовах НВЧ нагрівання, на основі якого визначено мету і завдання дисертаційної роботи.

Розділ 2 присвячено загальній методиці і методам дослідження структурно-фазових перетворень і властивостей МПК та керамічних матеріалів. Наведено обґрунтування вибору матеріалів для дослідження.

Дослідження були проведені на встановленні взаємозв'язків між структурними рівнями матеріалу, що визначають їх фізико-хімічні властивості та їх еволюцією при експлуатації.

В розділі 3 дисертаційної роботи викладено результати дослідження взаємозв'язку емісійних характеристик із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу в WBa-МПК і ScBa-МПК після термоактивації і в процесі випробувань на довговічність, надано детальний аналіз ієрархії структурних рівнів імпрегнованих МПК і керованих ними фізико-хімічних і емісійних характеристик. Розроблено принципи структурної інженерії МПК, запропоновано конкретні етапи проектування МПК і керування процесами фазових і структурних перетворень на структурних рівнях різного масштабу - здійснено мікроструктурне проектування ScBa-МПК, 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 та 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.

**В розділі 4** дисертаційної роботи розглянуто закономірності процесів масопереносу, структурних і фазових перетворень в керамічних матеріалах під дією високих температур та в умовах НВЧ поля. Отримані результати вказують на значні ефекти прискорення процесів ущільнення і фазоутворення при спіканні порошків в умовах НВЧН, а саме зростання вкладу масопереносу уздовж границь зерен, збільшення дифузійної проникності границь зерен або границь розділу фаз і зміну дифузійного процесу рідкофазного спікання на дифузійно-кінетичний. Розуміння впливу НВЧ поля на дифузійні процеси дозволяє цілеспрямовано розробляти та використовувати нову технологію одержання матеріалів.

**В розділі 5** на основі узагальнення результатів дослідження обґрунтовано наукові принципи структурної інженерії високоемісійних і довговічних МПК і сформульовано принципи структурної інженерії керамічних гетерофазних матеріалів при їх одержанні в умовах НВЧ поля.

**У додатках** наведено ТУУ і ТІ на отримання емісійноактивної речовини, акти випробування скандатних катодів,

Аналіз змісту та результатів дисертації виявив наступні зауваження:

1. Бажано дослідити електронну структуру емітерного шару адсорбованих речовин МПК методами електронної спектроскопії хімічного аналізу і (ЕСХА) і спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів (ХВЕЕ).

2. Необхідно залучити дослідження для визначення швидкостей випаровування адсорбованих речовин Ва, ВаО, Sc і Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із емітерного шару.

3. Наскільки може підвищуватись температура на границях зерен і яким чином можна зафіксувати цю температуру? Чи є дані про ширину границь зерен? Бажано дослідити структуру ГЗ на ТЕМ в кераміці, отриманій в умовах НВЧ і традиційного нагрівання.

4. Було б доцільним поширити дослідження на виявлення впливу магнітної складової електромагнітного поля на температурний зсув структурно-фазових перетворень, зокрема при синтезі залізо-ітрієвого гранату.



5. На дифрактограмах (рис.4.27) не позначені піки різних фаз.

Зроблені зауваження не впливають на суть основних положень дисертації та основних висновків дисертаційної роботи О.І. Гетьман, а носять лише характер уточнень та побажань.

**Висновок.** Дисертаційна робота О.І. Гетьман є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну проблему керування структурно-фазовими перетвореннями в МПК та керамічних матеріалах під дією високих температур та НВЧ поля. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю задовольняє усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 (із змінами) від 24 липня 2013 року стосовно докторських дисертацій, а її автор, Гетьман Ольга Іванівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

Офіційний опонент, член-кореспондент  
НАН України, доктор технічних наук, професор  
кафедри високотемпературних матеріалів та  
порошкової металургії із спеціальності 05.16.06,  
декан інженерно-фізичного факультету  
Національного технічного університету України  
“Київський політехнічний інститут”, МОН  
України

Підпис П.І. Лободи засвідчує

Учений секретар НТУУ «КПІ»

А.А. Мельниченко



П.І. Лобода