

## 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.** Розвиток різноманітних галузей промисловості пов'язаний з інтенсифікацією та ефективністю проведення високотемпературних технологічних процесів. Використання НВЧ електромагнітного випромінювання при високотемпературній термообробці іонних та іонно-ковалентних матеріалів розширює сучасні методи одержання керамічних матеріалів для різних процесів.

При цьому керування процесами структурних і фазових перетворень під дією високих температур та електромагнітного поля при створенні сучасних матеріалів з комплексом заданих властивостей відповідно до вимог експлуатації є однією з **актуальних проблем порошкової металургії і композиційних матеріалів і може бути вирішена за рахунок розробки науково-технічних основ керування процесами фазових і структурних перетворень при виготовленні вискоємісійних і довговічних скандатних імпрегнованих ScBa-МПК нового покоління та при створенні в умовах НВЧН порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями.** Метою даної дисертаційної роботи є розробка нового покоління термоелектронних скандатних імпрегнованих ScBa-МПК та оптимізація процесів спікання і синтезу керамічних матеріалів під дією НВЧ електромагнітного поля на основі дослідження структурно-фазових перетворень і еволюції структурно-чутливих властивостей при їх виготовленні та експлуатації, що є **безсумнівно актуальним на наш час.**

Про **обґрунтованість вибору напрямку досліджень та постановки їх основних завдань** свідчить їх зв'язок з науковими програмами та затвердженою тематикою науково-дослідних робіт ІПМ ім. І.М.Францевича НАН України. **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Здобувач, як відповідальний виконавець, приймала участь в виконанні досліджень у рамках 4 держбюджетних тем ІПМ НАНУ, декількох проектів ДФФД України та Європейських грантів, які пов'язані з науковим напрямком, основними ідеями та методологією дисертаційної роботи. Виконані дослідження у сукупності дозволили розв'язати важливу науково-практичну проблему створення наукових основ керування процесами структурних і фазових перетворень під дією високих температур та електромагнітного поля при спіканні керамічних матеріалів.

**Мета і задачі дослідження** сформульовано коректно та чітко. **Об'єкт та предмет досліджень** повністю охарактеризовані, а **методи досліджень** описано у необхідній та достатній мірі.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає у тому, що у результаті системних теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано, по-перше, конкретні етапи структурної інженерії високоемісійних і довговічних МПК для їх проектування і керування процесами формування складу і структури на структурних рівнях різного масштабу, а саме: оптимізувати склад і структуру емітерного шару для одержання необхідних емісійних характеристик; забезпечити стабільність складу і структури емітерного шару при експлуатації протягом тривалого часу шляхом постачання активних речовин із металевого каркасу з постійною швидкістю; створити додатковий мезоскопічний рівень з нанорозмірною структурою і гетерофазним складом; підвищити термостабільність мікроструктури металевих каркасів і їх конструкційних розмірів; оптимізувати склад емісійно-активної речовини за емісійними характеристиками, фазовим складом і гігроскопічністю; по-друге, виявлено: активуючий вплив НВЧН поля: на процеси дифузійного масопереносу в парі  $\text{Cr}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP})$  за рахунок збільшення вкладу дифузії іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уздовж границь зерен з обмеженим відтоком в об'єм зерен в результаті незбалансованого розподілу точкових дефектів в шарі об'ємного заряду і підвищення температури в області границь зерен та на процес росту фаз у парі  $\text{Y}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Y-TZP})$ ; за рахунок зниження температур фазових перетворень в системі і збільшенні в 30 разів швидкості росту ітріюалюмінієвого гранату; зниження температури спікання в умовах НВЧН нітридкремнієвої кераміки з добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  за рахунок появи рідкої фази з іонною провідністю при зниженій температурі і оновлення міжфазної поверхні між зернами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , що приводить до зміни дифузійного процесу рідкофазного спікання на дифузійно-кінетичний.

**Значимість для науки та практики результатів дисертаційних досліджень, висновків та рекомендацій дисертанта** обумовлена уточненням і розширенням матеріалознавчої парадигми та технологічним використанням розроблених науково-технічних підходів до реалізації принципів структурної інженерії при проектуванні і створенні високоемісійних і довговічних скандатних МПК, створення емісійноактивної речовини для нього на основі алюмоскандату барію-кальцію  $2,4\text{BaO}.0,6\text{CaO}.0,1\text{Sc}_2\text{O}_3.0,9\text{Al}_2\text{O}_3$  з високою відтворюваністю емісійних характеристик і з низькою гігроскопічністю та при спіканні порошкових керамічних матеріалів з іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку в НВЧ полі. На технологію виготовлення ScBa-МПК шляхом мікроструктурного проектування отримано патент України, її закладено в основу розробок нових зразків новітньої техніки на підприємстві НДІ «Оріон», що є передумовою конкретного використання на практиці рекомендацій дисертанта.

Важливе практичне значення мають отримані відомості про дифузійні характеристики в оксидах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3+7\% \text{Y-TZP}$ , які можливо використовувати при створенні нових технологічних процесів багатьох керамічних матеріалів з покращеними функціональними властивостями при їх використанні.

**Ступінь обґрунтованості, достовірність та новизна сформульованих в дисертації наукових положень, висновків та рекомендацій** не викликає сумнівів внаслідок використання комплексу сучасних та взаємодоповнюючих методів фізико-хімічних досліджень. Сформульовані автором наукові положення узгоджуються з відомими з наукової літератури даними вітчизняних і іноземних вчених. **Основні висновки та рекомендації, які забезпечують рішення важливої науково-практичної проблеми, підтверджуються вірною трактовкою отриманих особисто здобувачем результатів, актом випробувань та не суперечать ustalеним положенням в області порошкової металургії і композиційних матеріалів, в цілому в області керамічного матеріалознавства. Сумнівних висновків та тверджень не виявлено.**

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації обговорювались на 28 наукових симпозиумах та конференціях, серед яких Міжнародні конференції високого рівня, що дозволяє визнати *рівень апробації* достатнім. Основні наукові положення та результати роботи відомі спеціалістам у галузі порошкової металургії і композиційних матеріалів по 33 публікаціям, у числі яких 20 статей надруковано у наукових виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних, та 3 статті – у фахових журналах і збірниках України, з яких 7 - у іноземних періодичних фахових виданнях. Отримано 1 патент України. **В опублікованих працях основні результати дисертаційних досліджень та запропоновані дисертантом наукові положення висвітлено повністю.**

Автореферат відповідає змісту дисертації та відображає основні наукові положення роботи. **Зміст автореферату та основних положень дисертації ідентичні.**

**Дисертацію** написано державною технічно грамотною мовою з використанням традиційної термінології керамічного матеріалознавства, добре ілюстровано, оформлено відповідно до вимог, рисунки і таблиці наочні.

Дисертаційна робота подана рукописом, викладена на 413 сторінках основного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (311 найменувань) та 5 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність, наукову новизну, практичну цінність, які складають предмет досліджень дисертаційної роботи, сформульовано мету роботи та шляхи її досягнення.

У роботі досить переконливо охарактеризовано основну проблему, яка полягає у недостатності знань та уявлень про закономірності науково-технічних основ керування процесами фазових і структурних перетворень при виготовленні високоемісійних і довговічних скандатних імпрегнованих ScBa-MПК нового покоління та при створенні в умовах НВЧН порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями. По суті, в розділі 1 закладається базис і стратегія досліджень для створення концепції, відображеної у назві дисертації.

Результати досліджень по дисертаційній роботі представлено в розд. 3-5.

В 3 розділі дисертаційної роботи досліджено та встановлено взаємозв'язок 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 та зв'язку емісійних характеристик із структурно-фазовими перетвореннями на структурних рівнях різного масштабу в WBa-МПК і з хімічним складом і структурою емітерного шару. На засаді результатів досліджень запропоновано шляхи збільшення довговічності WBa-МПК за рахунок підвищення термостабільності мікроструктури W-каркасів та зміни складу емітерного шару WBa-МПК шляхом введення 3%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в W-каркас, ЕАР чи в плівку, що збільшує на порядок емісійну активність МПК. Але при випробуваннях на довговічність встановлено зниження емісійної здатності МПК, що пов'язано зі зміною складу та структури емітерного шару адсорбованих речовин. Для підвищення емісійної однорідності ScBa-МПК на основі W-каркасу дисертантом рекомендовано зменшення розмірів кристалів Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і підвищення рівномірності їх розміщення на структурних рівнях різного масштабу двома шляхами: на мікро- і мезоскопічному рівнях ScBa-МПК.

В розділі 4 дисертаційної роботи досліджено вплив НВЧ поля на процеси масопереносу та структурно-фазові перетворення в керамічних матеріалах на основі порошків сполук із іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку і різним характером взаємодії компонентів та встановлено закономірності впливу НВЧ на ці процеси. Здобувачем встановлено, що НВЧ поле впливає на процес дифузійної взаємодії при утворенні твердих розчинів при спіканні порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та BaTiO<sub>3</sub>:SrTiO<sub>3</sub>. НВЧН знижує гомогенізацію матеріалу із суміші порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та BaSr-титанатів за рахунок часткового розпаду твердих розчинів на границях зерен.

При дослідженні масопереносу в дифузійних парах оксидів та синтезу YAG автор вказує, що 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. Можна погодитися, що саме така дія може викликати підвищення температури в області границь зерен відносно об'єму в матеріалі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7%Y-TZP і сприяти переважному масопереносу вздовж границь зерен, що знижує температуру фазових перетворень на 100–300 градусів в середовищі повітря та сприяє в вакуумі росту фази YAG.

При спіканні порошків Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в умовах НВЧН знижується температура перетворень α→β Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при підвищенні швидкості НВЧН лише до температури 1923 К, що пов'язано з ущільненням зразків, яке перешкоджає подальшому фазовому перетворенню α→β Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Виявлені закономірності впливу НВЧ поля на процеси масопереносу та структурно-фазові перетворення в керамічних матеріалах на основі порошків сполук із іонним та іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку та різним характером взаємодії компонентів надають можливість керувати процесами одержання з них виробів із заданою структурою та властивостями.

В розділі 5 надано рекомендації щодо практичного використання результатів розробок дисертаційної роботи.

Автором 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. Показано, що емісійна здатність при робочих температурах кожного типу МПК характеризується оптимальними значеннями співвідношень амплітуд Оже-піків адсорбованих речовин, зміна яких викликає підвищення роботи виходу і зниження довговічності МПК.

Можна зазначити, що виявлені в роботі ефекти прискорення процесів ущільнення та фазоутворення при спіканні порошків в умовах НВЧН, вказують на перспективність використання мікрохвильових технологій при одержанні керамічних матеріалів із порошків з іонним та іонно-ковалентним типом зв'язку із заданими властивостями.

Представлена до захисту дисертація є **завершеною науково-дослідною роботою, результати якої мають наукове та практичне значення.**

Дисертація побудована за чіткою логічною схемою та легко читається. Аналіз змісту та результатів дисертації виявив **наступні зауваження:**

1. Повнота виконання завдань дисертації, пов'язаних з розробкою емітерного шару в МПК відповідно до розширеної структурної ієрархії не викликає сумнівів, проте було б важливо надати більш переконливі докази для розуміння необхідності створення мезоскопічного рівня в структурній ієрархії при розробці високоемісійних МПК. При описанні концепції ієрархії структурних рівнів в неорганічних матеріалах автором вказано на причинно-наслідковий зв'язок мікроскопічного і наноструктурного рівня (стор.115), вказується, що довговічність НВЧ ЕВП визначається зв'язком між мікроскопічним та макроскопічним структурним рівнем МПК, мезоскопічний рівень, що знаходиться між ними, автором в даному разі не вказується. Але в науковій новизні створення мезоскопічного рівня в структурі скандатних МПК вказано, в розділі 5 та загальних висновках теж є посилання на важливість створення цього рівня у вигляді плівки з Os(Ir, Ru) на поверхні традиційних МПК.

2. В роботі багато уваги приділено функціональним характеристикам МПК і навіть надано класифікацію МПК відповідно до технології їх виготовлення, які, на жаль, не висвітлено ні в літературному огляді (розділ 1.2.2), ні в розділі 2.

3. При аналізі розподілу пористості катодів (підрозділ 3.2.1) не вказано від чого більше залежить кінцева пористість МПК: від вихідного розміру зерен  $W$ , від співвідношення зерен  $W$  в шихті, від умов випалу.

4. Чому в більшості результатів експерименту представлено (рис. 3.6, рис. 3.8) .Оже-спектри МПК з пористістю 35 %, якщо кращі результати, що вказано на **стор.** 126, одержано при пористості 22 %. Яким чином із зерен  $W$

різного розміру (1 та 4 мкм) одержували каркас із однаковою пористістю (22 %), на жаль, не вказано..

5. На засаді чого зроблено висновок (підрозділ 3.2.1, стор. 123, 6 рядок знизу), що збільшення емісійної здатності викликано оптимізацією складу емітерного шару, із тексту не зрозуміло, яким методом виконано оптимізацію. На мій погляд, технології не оптимізувались, а тільки відрізнялись способом внесення  $Sc_2O_3$  в структуру ScBa-МПК.

6. Не ясно, як забезпечували точність вмісту за хімічним складом (1, 5 або 10 %)  $Sc_2O_3$  при використанні осадження із азотнокислого скандію.

7. В тексті не пояснюється (стор.302) як формується «самоармована» мікроструктура із стовбчастих зерен  $\beta-Si_3N_4$ , якщо всі 100 % матриці складаються саме з цих зерен, за рахунок чого зростають механічні властивості при заміні добавки  $Y_2O_3$  на  $Yb_2O_3$ .

8. На жаль, технічна новизна розробок підтверджена тільки одним патентом.

Однак, вищезначені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи і носять лише **характер уточнень та побажань**.

### Висновок

Дисертаційна робота Гетьман О.І. є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну проблему **створення** наукових основ керування процесами структурних і фазових перетворень під дією високих температур та НВЧ електромагнітного поля при синтезі керамічних матеріалів і має актуальне значення для порошкової металургії та композиційних матеріалів. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю задовольняє вимогам п.п. 9, 10, та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор, Гетьман Ольга Іванівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металурія і композиційні матеріали

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук,  
професор із спеціальності 05.17.11,  
професор кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей Національного  
технічного університету «Харківський  
політехнічний інститут»



Семченко Г.Д.

Підпис Г.Д. Семченко засвідчую:  
Учений секретар НТУ «ХПІ»  
кандидат технічних наук

Зайцев Ю.І.