

## ВІДГУК

офіційного опонента Нищенко Михайла Марковича на дисертаційну роботу **ГЕТЬМАН Ольги Іванівні «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

*Дисертаційна робота О.І. Гетьман 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.*

Для одержання керамічних матеріалів і виготовлення на їх основі ScBa- імпрегнованого металопористого термоелектронного катоду дисертантом було використано перспективний напрямок спікання - за допомогою НВЧ випромінювання, проведено широкий комплексне дослідження і встановлені закономірності впливу складу і структурно-фазових перетворень емісійно активної речовини, емітерного шару адсорбованих речовин, мікроструктури W- і W-Re-каркасів та плівок на основі систем Os-W і Os-Ir на емісійні характеристики як традиційних WBa-МПК, так і скандатних ScBa-МПК.

### *Актуальність теми*

Потреба в потужних надвисокочастотних електровакуумних приладів з великим ресурсом роботи, призначених для космічного зв'язку, радіолокаційних і навігаційних станцій, систем радіопротидії, а також в якості газорозрядних високоемісійних катодів в нових потужних малогабаритних електроракетних двигунах (ЕРД), ставить завдання розширення діапазону характеристик термоелектронних катодів. Одним з найбільш перспективних матеріалів для цієї мети є імпрегновані скандатні ScBa-металопористі катода (МПК), які характеризуються більш високими емісійними характеристиками при нижчій (на 150–300 град) робочій температурі, порівняно з традиційними вольфрам-барієвими МПК. Однією з найважливіших проблем катодних матеріалів є стійкість поверхні по відношенню до основних її властивостей, в першу чергу, емісійних. В загальному випадку, реакції, які протікають на поверхні катоду при його нагріві, включають фазові і концентраційні зміни, які впливають на структуру. При цьому концентраційні зміни зобов'язані своїм походженням дифузійним процесам і неоднаковим швидкостям випаровування компонентів сплаву. Тому для кількісного опису умов стабільності поверхні катоду, який містить летючу компоненту, необхідно знати дифузійні параметри та знайти баланс між швидкістю випаровування та швидкістю дифузії активної речовини на поверхню.

*Дисертантом проведені комплексні наукові дослідження з використанням широкого спектру сучасних методів: рентгенофазовий і мікрорентгеноспектральний аналіз (МРСА); Оже-електронна спектрометрія; фрактографія, мікроелектронографія; кількісний металографічний аналіз мікроструктури з використанням комп'ютерної програми обробки і аналізу зображень SIAMS-600. Визначення питомої поверхні порошків і пористих зразків здійснювалось методом теплової десорбції азоту, порової мікроструктури - методами Баруса-Бехгольда і ртутної порометрії; твердості - методом Віккерса  $HV$ , критичного коефіцієнту інтенсивності напружень (тріщиностійкості)  $K_{Ic}$  - за методикою Еванса, емісійних характеристик МПК - в діодах в плоско-паралельній системі катод-анод в*

імпульсному режимі, а також проводився петрографічний та високотемпературний диференціальний термічний аналіз,

В дисертаційній роботі досліджені складні багатокомпонентні системи, які характеризуються великим набором параметрів: пори різного розміру, частинки різних фаз з різною дисперсією, різний хімічний і фазовий склад, тиск в вакуумній камері при різних температурах зразків і частинок з різними температурами плавлення і швидкості поверхневої дифузії. Ця експериментальна задача є багато параметричною і складною. Але, навіть і в такому випадку автор успішно її вирішує і використовує фізичні принципи і закони для аналізу і пояснень тих або інших явищ, що дає можливість бачити перспективу подальшого зростання емісійних характеристик і розвитку напрямку, як цілого.

В роботі добре описана взаємодія НВЧ випромінювання з твердими тілами, проведено аналіз проблем, які виникають при синтезі і спіканні порошкових керамічних матеріалів в НВЧ полі, зазначені перспективи і проблеми використання НВЧ випромінювання для синтезу і спікання кераміки в порівнянні з традиційними технологіями та зазначені переваги, які полягають у відсутності контакту матеріалу і нагрівача; що не потребує нагрівання масивних конструкцій традиційних печей, при цьому мікрохвильове випромінювання практично повністю поглинається в матеріалі, зменшує у 5-7 разів питомі енерговитрати, що важливо для синтезу композиційних матеріалів з необхідними функціональними властивостями в промислових умовах. Показано, що спікання порошку є сукупністю дифузійних і структурних процесів, які відбуваються одночасно і впливають один на одного, що ускладнює виявлення причин прискорення масопереносу при НВЧ нагріві. Автор успішно з цим впорався, встановленні механізми є важливі для перевірки гіпотез взаємодії НВЧ поля з твердим тілом і розробки нової мікрохвильової технології отримання керамічних матеріалів.

Імпрегнувальний катод у вигляді пористої вольфрамової губки, яка просочена масою із запасом барію і скандію, повинні забезпечити постійну компенсацію при випарюванні активних речовин з емітерного шару та з пор каркасу через високу робочу температуру МПК. Відхилення від оптимальних умов вважається однією з головних причин деградації емісійних характеристик МПК і зниження ресурсу роботи.

В зв'язку з цим в роботі використовувались ScBa-МПК, які мають більш низькі робочі температури, і тому є більш перспективними. Як показав аналіз Оже електронних спектрів, основною причиною зниження емісійної здатності ScBa-МПК є зміни в емітерному шарі адсорбованих речовин, які свідчать про зменшення площі, покритої адсорбованими речовинами Ba, BaO і Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та істотне збільшення кількості металічного барію по відношенню до BaO. Водночас емісійна здатність ScBa-МПК після випробувань на довговічність залишається вищою порівняно з характеристиками традиційних WBa-МПК. Причому, новий рівень функціональних властивостей було досягнуто лише при створенні необхідного типу структури МПК.

#### ***Новизна отриманих наукових результатів.***

В результаті проведення комплексного дослідження кераміки на основі систем з різним типом взаємодії були отримані якісно нові дані про еволюцію мікроструктури в умовах НВЧ нагріву. Головний результат цих досліджень полягає в тому, що при нагріві в НВЧ полі масоперенос здійснюється в основному механізмом дифузії вздовж границь зерен, що приводить до більш активного ущільнення пресовок при низьких температурах спікання, порівняно з термічним нагрівом (ТН). Дається обґрунтоване пояснення цим процесам, яке полягає у зростанні температури в області границь зерен відносно об'єму зерен та

підвищенні концентрації заряджених дефектів вздовж границь зерен шириною біля дебаєвської довжини екранування (~50 нм).

Виявлено активуючу дію НВЧ поля на процес конкурентного росту фаз в дифузійних парах, 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 виявлено* механізм дії НВЧ поля на прискорений ріст фази YAG, який ґрунтується на збільшенні дифузійної проникності границь зерен в  $Al_2O_3$  і зростанні внеску 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 на 100–300 град при НВЧ нагріві у порівнянні з відповідними температурами при ТН.

Встановлено зв'язок емісійних характеристик МПК різного типу з особливостями фазових і структурних перетворень в них. Досягнуто суттєво нижчі значення роботи виходу ScBa-МПК (1,29 і 1,34 еВ при температурах 950 і 1000 К відповідно), Було визначено також, що об'ємна частина - W-каркас із стабільною мікроструктурою, пори якого заповнені алюмоскандатом барію-кальцію, сприяє відновленню оптимального складу емітерного шару атомами активних речовин протягом 10 тис. годин при температурах випробування 1230 і 1340 К і густині струму  $20 \text{ A/cm}^2$ , збільшено довговічність понад 20 тис. год при температурі 1150 К і густині струму  $10 \text{ A/cm}^2$  та не менше 2 тис. год при температурі 1250 К і густині струму  $80 \text{ A/cm}^2$ .

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

1. 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. 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 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 підтверджені двома актами випробувань.

4. Одержано в умовах НВЧ нагріву керамічні композиційні матеріали на основі YAG і  $Si_3N_4$ -кераміки з мікроструктурами, які принципово неможливо досягти при ТН.

6. Отримано відомості про дифузійні характеристики (коефіцієнти об'ємної і ефективною дифузії, величини дифузійної проникності границь зерен) в  $Al_2O_3+7\%Y-TZP$ , YAG і  $Cr_2O_3$ , які важливі для цілеспрямованої побудови технологічних процесів створення матеріалів з покращеними функціональними властивостями.

**Обґрунтованість та достовірність.** підтверджується використанням комплексу сучасних методів дослідження, серед яких рентгенофазовий і мікрорентгеноспектральний аналіз (MPCSA); Оже-електронна спектрометрія; фрактографія, мікроелектронографія; кількісний металографічний аналіз мікроструктури з використанням комп'ютерної програми обробки і аналізу зображень SIAMS-600.

Наукові висновки зроблені автором на основі експериментальних результатів із використанням теоретичних розрахунків і спираючись на літературні джерела та пройшли апробацію на міжнародних та вітчизняних конференціях та симпозиумах.

Результати роботи повністю 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, що свідчить про достатнє відображення матеріалів дисертації в опублікованих працях.

#### **Зауваження до роботи.**

Однак, на жаль, дисертація не позбавлена і деяких недоліків, стосовно яких, необхідно зробити наступні зауваження:

1. В роботі не побудовані залежності Фаулера – Нордгейма, які дають можливість визначити внесок автоелектронної емісії в загальний емісійний струм, зокрема, значне збільшення емісійного струму для зразка ScBa-МПК на рис. 3.63 для найменших (950 К) температур може бути обумовлено саме внеском автоемісійної складової. Теж саме відноситься і для кривих на рис. 3.31.
2. Як зазначається в дисертації, катодні матеріали характеризуються іонними і іонно-ковалентними зв'язками, які характерні для діелектричних і напівпровідникових матеріалів. Тому електропровідність спеченого катода буде, в першу чергу, визначати і обмежувати емісійний струм. Важливо знати, в кожному випадку окремо, в якій мірі ці матеріали та шари на їх основі обмежують протікання емісійного струму. Для цього необхідно було б визначати електроопір кожного з катодів в напрямку проходження емісійного струму.
3. Не пояснюється механізм впливу такої важливої структурної характеристики, як ширина щілини, утвореної при злитті пор, на емісійні характеристики катодів.
4. В дисертації на сторінці 310 (внизу) відмічається, що в таблиці 5.1 узагальнено і систематизовано дані про зв'язок емісійних характеристик ScBa-МПК на основі W I W-Re –каркасів, а також традиційних WBa-МПК, з їх складом і структурою емітерного шару. Але з таблиці 5.1 і з підписів до неї не згадується про емісійні характеристики. При чому, судячи із значень в діапазоні від 0,25 до 4,4, важко вгадати, які ж характеристики наводяться в таблиці.
5. На стор. 209 відмічається, що в процесі активування формується емітерний шар, структура і склад якого характеризується “дискретною структурою” адсорбованих речовин. Не зрозуміло, що автор мав на увазі в сполученні “дискретна структура”.
6. На стор. 87 (перша строка) треба  $\pm 8$  °С, на стор. 105 лишня буква “в”, по всьому тексту замість “вклад” треба писати “внесок”, на стор.190 два рази підряд “високу”, тощо.

Однак, зазначені зауваження ні в якій мірі не впливають як на отримані автором результати і сформульовані висновки, так і на загальну позитивну оцінку роботи. Автором проведена велика і кропітка робота, науковий рівень дисертації, безумовно, високий;

новизна, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликає сумнівів.

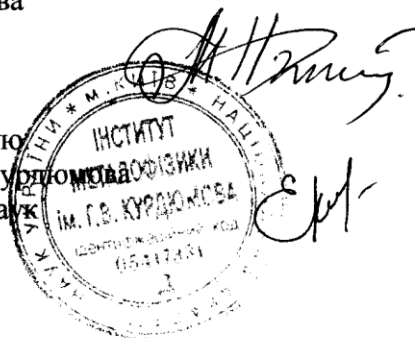
Дисертація добре написана і оформлена. Оpubліковані роботи і автореферат повністю відображають зміст і висновки дисертаційної роботи. Чітко зазначений особистий внесок дисертанта.

Таким чином, дисертація Ольги Іванівни Гетьман є **завершеною науковою працею**, у якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що у сукупності вирішують **актуальну науково-технічну проблему** в області порошкової металургії і композиційних матеріалів, а саме - науково-технічної проблеми керування процесами фазових і структурних перетворень при створенні високоємісійних і довговічних термоелектронних імпрегнованих скандатних металопористих катодів (МПК) та при одержанні порошкових керамічних матеріалів із заданими властивостями в НВЧ полі.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота О.І. Гетьман «Керування структурно-фазовими перетвореннями в імпрегнованих металопористих катодах та керамічних матеріалах під дією високих температур та НВЧ поля» відповідає усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого Постановою КМ України від 24 липня 2013 р. № 567 (із змінами), щодо докторських дисертацій, а **Ольга Іванівна Гетьман безумовно заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали.**

Зав. відділу електронної структури  
і електронних властивостей Інституту  
металофізики ім. Г.В. Курдюмова  
НАН України  
докт. фіз.-мат. наук, проф.

Підпис Нищенко М.М. засвідчую  
Вчений секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова  
НАН України, канд. фіз.-мат. наук



М.М. Нищенко

Є.В. Кочелаб