

ОТЗЫВ

официального оппонента Иванова Д.А. по диссертационной работе
Коломийца Тимофея Юрьевича на тему
«Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$, полученная карбонатным методом»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Актуальность темы диссертации

Тема диссертационной работы является, несомненно, актуальной.

Актуальность работы определяется тем, что в настоящее время часто используемыми в качестве рабочих элементов твердотельных лазеров являются монокристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, ИАГ: Nd^{3+} , а также оптические стекла.

Основными недостатками использования для этих задач монокристаллов являются высокая стоимость их производства, ограничение максимального размера и формы изделий, кроме того следует учесть определенные трудности введения в матрицу легирующих элементов и ограничение их максимальной концентрации.

При этом люминесцентные стекла являются существенно более дешевыми в производстве, однако их механические и термомеханические свойства (прочность, термостойкость, теплопроводность) существенно ограничивают характеристики лазера при использовании этих материалов в качестве рабочего элемента.

Следует отметить, что использование прозрачной поликристаллической керамики в качестве рабочего тела лазера является весьма перспективным. Это позволяет снизить стоимость производства рабочего тела (по сравнению с монокристаллами), а также в значительной степени снимает ограничения по масштабному фактору (форме и размеру изделия). Кроме того, в этом случае возможно обеспечение высоких оптических свойств, создание в структуре керамики значительной концентрации легирующих элементов, а также возможно достижение высоких показателей прочности и термостойкости материала. Можно полагать, что использование прозрачной поликристаллической керамики в качестве рабочего тела лазера позволит существенно увеличить его мощность.

Однако важной технологической проблемой создания прозрачной керамики для лазерной техники является внесение в материал примесей на различных этапах синтеза.

В основном такие примеси попадают в материал в процессе помола. Спекающие добавки, вносимые в состав исходной шихты, также рассматриваются в качестве нежелательной примесной фазы, способствующей тушению люминесценции активатора.

Данные примеси приводят к неравномерному распределению активатора в матрице и формированию побочных фаз с отличным коэффициентом преломления, что также негативно влияет на светопропускание керамики.

В настоящее время для получения прозрачной керамики широко используются классические методы совместного осаждения, однако в общем технологическом процессе всегда используется помол и реализуется внесение спекающих добавок для достижения высокой плотности материала.

В рамках данной диссертации разработан и исследован технологический процесс получения прозрачной керамики состава ИАГ: Nd^{3+} - $[(\text{Y},\text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$ и ИСАГ: Nd^{3+} - $[(\text{Y},\text{Nd})_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}]$ карбонатным методом, позволяющим синтезировать монодисперсные слабоагломерированные нанопорошки, спекающиеся до прозрачности без использования помола и спекающих добавок.

Представленные в работе технологические подходы, а также достигнутые оптико-спектроскопические и физико-механические свойства разработанных материалов показывают перспективность данной разработки и ее продолжение.

Оценка содержания диссертации, научной новизны и практической значимости.

Содержание работы.

При выполнении работы автором было использовано современное технологическое и исследовательское оборудование, также специальные методики исследования.

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием поверенного испытательного оборудования и статистической обработкой экспериментальных данных по общепринятым и стандартным методикам.

Диссертант провел значительную экспериментальную работу по получению и исследованию свойств лазерной керамики состава ИАГ: Nd^{3+} и ИСАГ: Nd^{3+} .

В рамках работы была предложена схема синтеза лазерной керамики, состоящая из следующей последовательности технологических операций: синтез наноразмерных карбонатных осадков, старение и прокаливание синтезированных карбонатных осадков для получения наноразмерных порошков ИАГ: Nd^{3+} и ИСАГ: Nd^{3+} , формование заготовок из полученных наноразмерных порошков, вакуумное спекание порошковых заготовок, шлифовка и полировка спеченных керамических образцов ИАГ: Nd^{3+} и ИСАГ: Nd^{3+} .

Отличительной особенностью предложенного технологического подхода является отсутствие помола порошков на всех этапах синтеза керамики, а также отказ от использования спекающих добавок. Это

позволило свести к минимуму вероятность попадания примесей в шихту в процессе синтеза оксидных порошков и спекания керамических образцов.

За основу технологии синтеза порошков был выбран карбонатный метод, основанный на химическом осаждении карбонатных соединений иттрия, алюминия, скандия и неодима из растворов солей азотной или соляной кислот гидрокарбонатом аммония (NH_4HCO_3) в смеси с раствором NH_4OH . Для предотвращения агломерации частиц в процессе синтеза в осадитель вводили поливинилпирролидон в качестве поверхностно-активного вещества.

Синтез оксидных порошков ИАГ: Nd^{3+} и ИСАГ: Nd^{3+} из карбонатных осадков проводили в воздушной среде в температурном интервале 600 – 1400 °С. Полученные порошки прессовали в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении прессования 50 – 200 МПа, затем порошковые заготовки спекали в вакууме при скорости нагрева 50 – 300 °С/ч до температуры 1600 – 1760 °С при варьировании времени изотермической выдержки от 2 до 20 часов.

При выполнении экспериментальной работы было изучено влияние показателя рН и состава среды осаждения, времени старения на размерные и морфологические характеристики осадков, а также синтезированных из них нанопорошков ИАГ: Nd^{3+} и ИСАГ: Nd^{3+} .

Кроме того, были исследованы особенности фазовых превращений в процессе термического разложения синтезированных карбонатных соединений и влияние температурно-временных режимов спекания на формирование микроструктуры и конечные физико-механические и оптическо-спектроскопические свойства полученной прозрачной керамики.

Было изучено влияния скандия в системе $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ на основные закономерности формирования карбонатных порошков и свойства полученного прозрачного керамического материала.

Научная новизна.

Научная новизна диссертационной работы представлена корректно и заключается в следующем:

- установлены условия совместного осаждения карбонатных осадков в растворе поливинилпирролидона с различной молекулярной массой, ведущие к формированию монофазных порошков с контролируемыми устойчивыми размерами частиц, из которых без помола и внесения спекающих добавок синтезирована высоко прозрачная керамика (светопропускание до 79 %) ИАГ: Nd^{3+} с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе - 350 МПа, $K_{1C} - 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$)

- методом высокотемпературного РФА установлена последовательность фазовых превращений при термическом разложении слабо закристаллизованного карбонатного осадка: показано, что процесс

разложения протекает в несколько этапов с образованием глинозема $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950 °С формируется метастабильный нестехиометрический алюминат $(\text{Y},\text{Nd})_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_3$ с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1000-1150 °С образуется ИАГ: Nd^{3+}

- методом высокотемпературного РФА установлено, что в результате введения в систему скандия, в интервале температур 850-1000 °С образуется метастабильный нестехиометрический кубический алюминат $(\text{Y},\text{Nd})_{1+x}\text{Sc}_y\text{Al}_{(1-x-y)}\text{O}_3$ с гранатоподобной структурой, который при температуре 1100–1150 °С взаимодействует с $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием ИСАГ: Nd^{3+} . Получена высокопрозрачная (светопропускание 78 %) и высокопрочная (предел прочности при изгибе - 370 МПа, K_{IC} - 3,1 МПа•м^{1/2}) керамика состава $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ: Nd^{3+} , полученного в интервале температур 200-1000 °С, составляет $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Практическая значимость.

- разработан метод создания оптически-прозрачных керамических материалов на основе ИАГ: Nd^{3+} состава $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и ИСАГ: Nd^{3+} состава $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ с высокими оптическими, механическими и термомеханическими свойствами для применения в качестве активной среды твердотельных лазеров, либо в качестве высокотемпературных оптических окон.

- создан эскиз технологического регламента для получения прозрачных керамических материалов состава $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$.

Практическая значимость подтверждена актом внедрения ООО «Аврора Бореалис».

Достоверность результатов.

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования, поверенного высокоточного современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Интерпретация полученных экспериментальных зависимостей и трактовка предложенных теоретических положений не противоречат классическим научным представлениям, принятым в материаловедении и технологии керамических материалов.

Замечания по работе:

1. Чем обусловлено применение именно поливинилпирролидона (ПВП) в качестве ПАВ? (известны и другие ПАВ, например, поливиниловый спирт - ПВС). Можно ли обосновать выбор ПВП, по сравнению с ПВС, с позиций коллоидной химии?

2. Согласно приведенным данным, количество ПВП значительно и составляет 5-25% масс по отношению к массе осадка.

В связи с этим, исследовалась ли зольность этого органического вещества (то есть количество остаточного углерода, образующегося в результате термического разложения ПВП) в температурном интервале прокаливания на воздухе исходного прекурсора?

Этот аспект является весьма важным, поскольку при температуре начала выделения углерода из ПВП может сразу синтезироваться карбидная фаза за счет взаимодействия выделяющегося атомарного углерода с металлическими компонентами (Y^{+3} , Nd^{+3} , Al^{+3}). Частицы таких карбидов могут не выявляться методом РФА (рентгеноаморфная фаза), поскольку являются наноразмерными и вследствие этого не дают четких дифракционных максимумов. Однако наличие рентгеноаморфных карбидов может существенно снижать светопропускание спеченной керамики.

Важно знать, как контролировалась полнота отмывки от ПВП?

3. После прокаливания прекурсоров были получены порошки ИАГ: Nd^{3+} , состоящие из наноразмерных частиц (103-337 нм, табл. 3 автореферата). Эти порошки прессовали под давлением 50 – 200 МПа *без использования временной органической связки*, при этом удавалось получать бездефектные порошковые заготовки.

Это является еще одним важным преимуществом разработанной технологии. Можно ли дать объяснение хорошей прессуемости наноразмерных порошков ИАГ: Nd^{3+} без использования временной органической связки (в отличие от крупнокристаллических порошков того же состава, полученных твердофазным синтезом, для прессования которых требуется введение органической связки)?

4. В работе установлено (с. 93 диссертации), что в случае использования в качестве источников катионов металлов в маточном растворе не хлоридов, а нитратов, удельная поверхность полученных осадков незначительно снижается. Чем можно объяснить этот эффект?

Также желательно объяснить, почему для спекания керамики из прекурсора 3 (полученного с использованием нитратов) требуются повышенные температуры (1670 – 1760 °С), по сравнению со спеканием керамики из прекурсора 2 – с использованием хлоридов (см. табл. 3.5, с. 117 диссертации). По-видимому, повышение температуры спекания обеспечивает

возрастание коэффициента диффузии в спекаемой порошковой системе, чем обусловлена необходимость увеличения коэффициента диффузии?

5. Раздел 3.1.2 диссертации (с. 115) является очень важным и ключевым для понимания физико-химических процессов, определяющих формирование структуры спеченной керамики.

Здесь рассматривается зависимость свойств получаемого материала, таких как относительная плотность (в табл. 3.5), средний размер кристаллов в спеченной керамике и светопропускание (по тексту) от технологических параметров процесса получения материалов из прекурсоров 2 и 3 (температуры синтеза порошка, давления прессования, температуры спекания и скорости нагрева до температуры спекания). По-видимому, также варьируется и время изотермической выдержки при температуре спекания, однако и в таблице, и по тексту варьирование этого важного фактора для каждого образца не приводится.

Анализ полученных результатов для читающего несколько затруднен, поскольку не для всех номеров образцов приводятся значения среднего размера кристаллов и светопропускания. Для улучшения восприятия полученных результатов было бы целесообразно дополнить табл. 3.5 данными по среднему размеру кристаллов и светопропусканию для каждого номера образца (с 1 по 18).

Также в данном случае можно было бы порекомендовать диссертанту изначально применить метод математического планирования эксперимента с использованием дробного факторного эксперимента. Это бы позволило при минимальном количестве экспериментов достоверно установить влияние варьируемых технологических параметров на исследуемые свойства, выбранные в качестве функций отклика.

6. Также по разделу 3.1.2 считаю важным следующее.

Общий физический принцип, согласно которому прозрачность (светопропускание) керамики увеличивается с возрастанием размеров кристаллов, по-видимому, можно считать незыблемым (сам диссертант правильно пишет, что с увеличением размера кристаллов снижается протяженность межкристаллических границ, которые являются центрами рассеяния).

В работе зафиксированы высокие прочностные свойства для керамики с относительно мелкокристаллической структурой, для которой достигается также хорошее светопропускание. Однако, если для этой керамики подобрать соответствующие режимы рекристаллизационной термообработки, при которой возможно достичь существенного увеличения размеров кристаллов, не содержащих микропор, то ее светопропускание еще больше возрастет.

Пусть это приведет к некоторому снижению прочностных характеристик (прочности, трещиностойкости). Но они не являются определяющими для прозрачной керамики, применяемой в качестве рабочего

тела лазера. А определяющим является повышенное светопропускание в широком диапазоне длин волн в сочетании со значительной термостойкостью. По какой причине не использовалась рекристаллизационная термообработка?

7. Рис. 3.49 демонстрирует отсутствие ожидаемого преимущества ИСАГ перед ИАГ по светопропусканию в интервале длин волн от 300 до 650 нм. Тогда как в интервале длин волн от 650 до 800 нм имеет место незначительное превышение светопропускания ИСАГ (на 2-3 %), по сравнению с ИАГ, но, по-видимому, в пределах погрешности измерения светопропускания (которая может составлять до 10 % в зависимости от качества обработки поверхности материала). При этом кривая светопропускания для ИАГ более стабильна во всем интервале длин волн.

Возможно, именно мелкокристаллическая структура ИСАГ, 1-5 мкм (рис.3.47) послужила причиной относительно невысоких показателей светопропускания ИСАГ, по сравнению с ИАГ (т.е. имело место рассеяние на границах кристаллов?).

8. Термостойкость является важной характеристикой для разработанных в рамках диссертации материалов. Однако соискатель ограничился лишь констатацией, что «при перепаде температуры 400 °С предел прочности при изгибе и параметр K_{1C} снижаются на 40%». Надо полагать, что это снижение является совокупным результатом 5-и последовательных термоциклов в режиме: нагрев до 420 °С – охлаждение струей воды (20 °С).

По-видимому, результаты термостойкости по методике «локального термоудара» следовало бы привести, показав изменение трещиностойкости и прочности после каждого термоцикла (в серии 5 термоциклов). Это позволило бы оценить сопротивление структуры материала инициированию термической трещины (после первого термоцикла) и ее развитию (при последующих термоциклах).

9. В табл. 3.6, с. 129 приводятся значения прочности при изгибе (250 - 310 МПа) и трещиностойкости (1,9 – 2,8 МПа $\sqrt{м}^{1/2}$) керамики ИАГ: Nd³⁺, при этом **утверждается**, что эти показатели механических свойств значительно превосходят механические свойства монокристаллов.

Это утверждение требует строгого доказательства. Для этого необходимо проведение сравнительных испытаний на образцах одинакового состава, одинаковой формы (стержнях круглого сечения) и размеров при высокой степени совершенства обработки поверхности, и в одинаковых условиях нагружения, как для поликристаллического ИАГ: Nd³⁺, так и для монокристаллов.

Этот вопрос требует специального пояснения. Согласно современным представлениям существует определенная иерархия дефектов, контролирующая разрушение керамики, как хрупкого материала.

Первый уровень в этой иерархии: фактор формы, определяющий наличие в образцах различных острых кромок, углов, резких переходов от одной поверхности к другой, здесь также следует учитывать объемный фактор, поскольку, чисто статистически, чем больше объем образца, тем больше вероятность попадания в него критического микродефекта (микропоры, микротрещины).

Второй уровень: неровности и шероховатость поверхности, которые определяются качеством обработки поверхности керамики алмазным инструментом (это очень важный фактор, так как алмазная обработка может, как выглаживать поверхность образца, так и вносить в нее новые поверхностные микродефекты).

Третий уровень: структурные микродефекты (микропоры, микротрещины, *межкристаллические границы*, напряженные локальные области).

Четвертый уровень: дефекты на уровне кристаллической решетки (дислокации, вакансии, примесные атомы, нестехиометрия, инородные микровключения).

Разрушение поликристаллической керамики контролируется, в основном, дефектами 1-го и 2-го уровней, но если их исключить (например, испытывать образцы в виде качественно отполированных круглых стержней небольшого диаметра), то остаются дефекты 3-го уровня. Среди них постоянными (не исключаемыми) являются межкристаллические границы, так как микропоры и микротрещины можно устранить за счет организации оптимального технологического процесса. При этом, межкристаллические границы имеют пониженную локальную плотность, по сравнению с плотностью собственно кристаллов (то есть всегда имеет место градиент плотности при переходе от кристалла к межкристаллической границе).

Устранение межкристаллических границ, как структурных микродефектов, возможно только при переходе от поликристаллической структуры к монокристаллической.

Поэтому, если монокристалл получен по отработанной и совершенной технологии, то в его структуре могут встречаться, с определенной вероятностью, дефекты только 4-го уровня. Эти дефекты наименее опасны, как концентраторы напряжений, по сравнению с дефектами 1-3 уровня, создающими повышенные концентрации напряжений при нагружении.

Этот вопрос исследовался давно и имеются данные по прочности сапфировых монокристаллов на отрыв в виде круглых стержней в зависимости от состояния их поверхности при различных способах ее обработки (*Разрушение, том 7 – под ред. Г. Либовица, ч.1 –*

Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамики), изд-во «Мир», Москва, 1976, 634 с.).

Зафиксированы следующие показатели прочности для сапфировых монокристаллов: в состоянии поставки – 420 МПа, после шлифовки – 630 МПа, после отжига и полировки – 840 МПа, после механической полировки и отжига в кислороде при 1600 °С – 1050 МПа, после травления бурой – 7000 МПа, после пламенной полировки – 7700 МПа.

Для алюмооксидных нитевидных кристаллов (вискерсов) - 16200 МПа.

В связи с вышеизложенным, доказательство превышения прочности поликристаллической керамики, по сравнению с совершенными по структуре монокристаллами, является крайне маловероятным и проблематичным.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно - исследовательской работой.

Она вносит существенный вклад в научно-технологические основы процесса получения прозрачной лазерной керамики.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, обсуждены на 20-и российских и международных конференциях, а также опубликованы в 4 – х печатных работах в рецензируемых научных журналах с базой цитирования Scopus, включенных в перечень ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Коломиец Т.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Профессор кафедры 1102 «Материаловедение и технология обработки материалов» «МАИ (национальный исследовательский университет)» д.т.н.

подпись Д.А. Иванова
зам.нач. управления по развитию сотрудничества МАИ
30.11.2023
(Д.А. Иванов)



Иванов Дмитрий Алексеевич,

Доктор технических наук, специальность 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы», профессор кафедры 1102 «Материаловедение и технология обработки материалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Адрес: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3.

Тел.: 8(917) 573-39-97. E-mail: **dali_888@mail.ru.**