

На правах рукописи



КОЛОМИЕЦ Тимофей Юрьевич

Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$, полученная карбонатным методом.

Специальность 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова РАН» (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Солнцев Константин Александрович** академик РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИМЕТ РАН

Научный консультант: **Тельнова Галина Борисовна**
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Иванов Дмитрий Алексеевич**
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры 1102 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Харитонов Дмитрий Викторович,
доктор технических наук, заместитель директора научно- производственного комплекса по производственной деятельности –начальник цеха, АО «Обнинское научно-производственное предприятие им. А.Г.Ромашина» «Технология»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится «21» декабря 2023 г. в __ часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова РАН» (ИМЕТ РАН) по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 202_ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук,

Ивичева С.Н.

ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОТЫ

Актуальность работы. После создания в 1960 году Теодором Майманом лазера, работающего на рубине, твердотельные лазеры получили широкое распространение в науке и технике. На сегодняшний день в связи с дешевизной, легкостью манипулирования излучением, простотой накачки, чрезвычайно низкими потерями излучения на начальной стадии (в несколько раз меньше, чем у CO_2 лазера), простотой обслуживания, компактными размерами и удобством транспортировки, такие лазеры широко востребованы в металлургии, химической промышленности, медицине, космических и военных технологиях, а также во многих других областях науки и техники. В качестве рабочего элемента твердотельных лазеров используют оптически прозрачные кристаллические или аморфные матрицы, легированные редкоземельными элементами, либо элементами группы железа, на ионах которых и происходит люминесценция и генерация лазерного излучения.

Наиболее распространенными рабочими элементами твердотельных лазеров являются монокристаллы (например иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом, ИАГ: Nd^{3+}) и оптические стекла. Основными недостатками использования для этих задач монокристалла являются дороговизна производства, ограничение максимального размера и формы, а также трудность введения в матрицу легирующих элементов и ограничение их максимальной концентрации. Люминесцентные стекла, в свою очередь, являются существенно более дешевыми в производстве, однако их механические и термомеханические свойства такие как теплопроводность, термостойкость, прочность и твердость существенно ограничивают характеристики лазера на основе этого материала. В свою очередь поликристаллические керамические материалы при условии подходящих оптических свойств могли бы существенно удешевить стоимость, а в перспективе, с учетом отсутствия ограничения по размеру, форме, а также отсутствия ограничения концентрации легирующих элементов и великолепным механическими и термомеханическим свойствам, существенно увеличить конечную мощность твердотельных лазеров на их основе.

Керамика представляет собой поликристаллическую систему, состоящую из зерен, разделенных границами зерен. Эти границы зерен оказывают существенное влияние на механические свойства материала. В результате этого у керамики по сравнению с монокристаллом из соответствующего материала наблюдаются повышенная твердость и прочность при немного меньшей теплопроводности.

Несмотря на то, что работы по созданию прозрачных керамических материалов велись уже достаточно давно, и на рынке присутствовали

коммерческие продукты, такие как Лукалокс и Иттралокс, их свойства долгое время не позволяли создать на их основе лазер. Это объяснялось в первую очередь тем, что в технологии производства этих материалов использовались разнообразные спекающие добавки (оксид магния, оксид гафния, оксид циркония, оксид тория и пр.), которые способствовали тушению люминесценции. В 1995 году профессором Ikesue впервые была показана возможность создания твердотельного лазера с поликристаллическим керамическим рабочим элементом на основе керамики, полученной без спекающих добавок. Позже, в 1998 году, компания Konoshima Chemical разработала и запатентовала технологию производства керамического материала на основе ИАГ: Nd^{3+} , идентичного по химическому составу и оптическим свойствам монокристаллу. Несмотря на большое число научных работ, направленных на получение лазерной керамики, технология компании Konoshima Chemical до сих пор остается единственной, позволяющей выпускать на рынок коммерческий продукт. В последние годы на основе этого материала были разработаны лазеры мощностью 100 кВт и выше в непрерывном режиме.

Одной из проблем прозрачной керамики, используемой в лазерной технике, является внесение в материал примесей на различных этапах синтеза. Наибольшее количество примесей попадает в материал в процессе помола и внесения спекающих добавок, способствующих тушению люминесценции активатора. Примеси приводят к неравномерному распределению активатора в матрице и формированию побочных фаз с отличным коэффициентом преломления, что дополнительно негативно влияет на светопропускание керамики.

Классические методы совместного осаждения проводят с использованием помола и внесения спекающих добавок. Выявление условий осаждения иттрия, алюминия и неодима в нужном катионном соотношении, а также исследование факторов, способствующих формированию монодисперсных слабоагломерированных нанопорошков, спекающихся до прозрачности без использования помола и спекающих добавок, является комплексной задачей, решение которой позволит получить прозрачную керамику стехиометрического состава без примесных фаз. Введение в материал скандия, способного встраиваться в структуру граната как в позиции иттрия, так и в позиции алюминия, может способствовать компенсации локальной нестехиометрии. Разработка подходов, позволяющих исключить стадии, на которых вносится наибольшее количество примесей, и, соответственно, упростить технологию создания лазерных керамических материалов, является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка физико-химических основ и практических приемов синтеза лазерной керамики с высокими эксплуатационными характеристиками на основе ИАГ состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ (ИАГ:Nd³⁺) из карбонатных соединений без использования помола и спекающих добавок, а также исследование влияния скандия в качестве модифицирующей добавки на свойства лазерной керамики. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **основные задачи**:

- разработка методики совместного осаждения карбонатных соединений иттрия, алюминия и неодима заданных катионных составов с контролируемыми размерами и морфологией частиц в растворах ПАВ для получения прозрачной керамики ИАГ:Nd³⁺ без использования помола и спекающих добавок;
- изучение влияния pH, состава среды осаждения и времени старения на размерные и морфологические характеристики осадков и синтезированных из них нанопорошков ИАГ:Nd³⁺;
- исследование особенностей фазовых превращений в процессе термического разложения синтезированных карбонатных соединений;
- исследование влияния температурно-временных режимов спекания на формирование микроструктуры, а также конечные физико-механические и оптико-спектроскопические свойства прозрачной керамики;
- исследование влияния скандия в системе $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$ на основные закономерности формирования карбонатных порошков и свойства керамического прозрачного материала.

Научная новизна диссертационной работы:

1. 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:Nd³⁺ с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе до 350 МПа, K_{IC} – до 2,5 МПа·м^{1/2})
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 $k-Al_2O_3$ орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950 °С формируется метастабильный нестехиометрический алюминат $(Y,Nd)_{1-x}Al_{1+x}O_3$ с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с $k-Al_2O_3$ при температуре 1000-1150 °С образуется ИАГ:Nd³⁺

3. Методом высокотемпературного РФА установлено, что в результате введения в систему скандия, в интервале температур 850-1000 °С образуется метастабильный нестехиометрический кубический алюминат $(Y,Nd)_{1+x}Sc_yAl_{(1-x-y)}O_3$ с гранатоподобной структурой, который при температуре 1100–1150 °С взаимодействует с $k-Al_2O_3$ с образованием ИСАГ:Nd³⁺. Получена высоко прозрачная (светопропускание 78 %) высокопрочная (предел прочности при изгибе до 370 МПа, K_{1C} до 3,1 МПа•м^{1/2}) керамика состава Nd_{0,03}Y_{2,97}ScAl₄O₁₂. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ:Nd³⁺, рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С, составляет $8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Практическая значимость представленной работы определяется разработанным методом создания оптически-прозрачных керамических материалов на основе ИАГ состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$ с высокими оптическими, механическими и термомеханическими свойствами для применения в качестве активной среды твердотельных лазеров либо высокотемпературных оптических окон.

На основе проведенных исследований подана заявка на патент, а также подготовлен эскиз технологического регламента синтеза прозрачных керамических материалов.

Практическая значимость подтверждена актом внедрения ООО «Аврора Бореалис».

В основе **методологии диссертационной работы** лежит положение о возможности создания оптически прозрачных керамических материалов без использования помолы и внесения спекающих добавок.

Методы исследования. Достоверность полученных результатов подтверждена использованием современных экспериментальных и аналитических методов. Анализ фазового состава синтезированного карбонатного осадка и продуктов его термического разложения выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при $Cu_{k\alpha}$ излучении в том числе с использованием приставки HA-1001 для исследования фазовых превращений *in situ* в диапазоне температур до 1000 °С. Распределение частиц карбонатных осадков по размеру исследовали методом электроакустической спектроскопии на приборе DT-1201, Dispersion Technology corp. Дифференциальную сканирующую калориметрию совместно с термогравиметрическим анализом разложения карбонатных осадков проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403Aëolos. Морфологические особенности строения порошков исследовали на растровых электронных

микроскопах (РЭМ) Cross Beam 1540 Es и LEO-1420, Carl Zeiss. Микроструктуру прозрачных керамических материалов исследовали на оптических микроскопах Olympus GX51 и Carl Zeiss Axium Observer. Спектры светопропускания прозрачной керамики получали на спектрофотометрах Hitachi Instruments 300 и Agilent Technologies Cary 5000. Другие необходимые исследования проводили с использованием стандартных методик в соответствии с ГОСТ и ИСО.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез прозрачных керамических материалов происходит в отсутствие помола порошков и без использования спекающих добавок;
- удельная поверхность карбонатных прекурсоров определяется концентрацией и молекулярной массой поливинилпироллидона;
- формирование ИАГ:Nd³⁺ происходит через образование глинозема k -Al₂O₃ орторомбической симметрии и метастабильного нестехиометрического алюмината (Y,Nd)_{1-x}Al_{1+x}O₃ с гранатоподобной структурой;
- влияние модифицирующей добавки скандия в ИСАГ:Nd³⁺ проявляется в виде улучшения оптико-спектроскопических и физико-механических свойств.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования представлены на следующих Российских и международных научных мероприятиях: XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (10-14 октября 2011 г. Санкт-Петербург, Россия), «VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов» (15-18 ноября 2011г., Москва), III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 29 мая–1 июня 2012), 15-th International meeting Order, Disorder and Properties of Oxides (7-12 of September 2012 Rostov-on-Don – Loo, Russia), IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 01-05 октября 2012 г.), Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва 3–5 июня 2013 года.), International Conference Functional Materials-2013 (September 29 – October 5, 2013 Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra), 9-th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (Daejeon, Korea. Dec. 2-6, 2013), Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в

материаловедении" (Москва, 1-4 июня 2015 г.), Восемнадцатый междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18)" (5-10 сентября 2015г. г. Ростов-на-Дону – п. Южный), XIII Russian-Chinese Symposium «Advanced Materials and Processes» (Kazan, Russia, 21-25 September 2015), XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 13–16 октября 2015 года), Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 21–24 ноября 2017 г.), XIV Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии» (г. Санья, о. Хайнань, Китай, 28 ноября - 01 декабря 2017 г.), 20th International Conference «Methods & Technologies» (26-30 June 2018, Elenite Holiday Village, Bulgaria), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (1-5 октября 2018 года, г. Суздаль), Четвертый междисциплинарный научный Форум с международным участием "Новые материалы и технологии" (27–30 ноября 2018, г. Москва), XIX Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и Прикладные Научные Исследования: Актуальные Вопросы, Достижения и Инновации» (15 января 2019 г, г. Пенза), XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 10-13 ноября 2020 г), Российско-Молдавская Конференция молодых ученых «Молодая наука» (Республика Молдова 30.09-01.10 2020, Кишинев).

Научные и технологические решения были опробованы автором на предприятии ООО «Аврора Бореалис».

Личный вклад. В диссертации представлены результаты работ, выполненных лично автором и в научном коллективе ИМЕТ РАН. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов, выполненных в соавторстве, является определяющим.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы 4 научные статьи в журналах из перечня ВАК, 20 тезисов докладов и подана заявка на патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, основных выводов по работе, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 161 страницу печатного текста, включая 81 рисунок, 9 таблиц, список литературы из 173 источников и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования. Приведена информация о научной новизне, положениях, выносимых на защиту и практической значимости полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены принцип работы твердотельного лазера на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, история создания прозрачных керамических материалов для их применения в качестве активной среды таких лазеров, требования к порошкам для получения лазерного материала, приведены физико-химические свойства ИАГ. Подробно рассмотрены основные направления синтеза порошков ИАГ: твердофазный синтез, метод совместного осаждения и золь-гель метод, а также недостатки таких методов. Существенное место в обзоре уделено рассмотрению условия прозрачности керамического материала и факторов, которые влияют на светопропускание керамики на всех этапах ее синтеза: осаждении порошков-прекурсоров, промывки и сушки осадков, фазовых превращениях в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$, формованию порошка и спеканию порошковых заготовок. Выделена роль скандия, как уникальной модифицирующей добавки в структуре ИАГ, способной встраиваться как в додекаэдрические позиции иттрия, так и в октаэдрические позиции алюминия. На основании анализа данных литературного обзора сформулирована цель исследования.

Во второй главе описаны исходные материалы, предлагаемая методика эксперимента и методы исследования.

Предложена схема синтеза лазерной керамики, которая состоит из нескольких следующих друг за другом технологических процессов, таких как: синтез наноразмерных карбонатных осадков, прокаливание синтезированных карбонатных порошков для получения наноразмерных порошков ИАГ:Nd³⁺, формование заготовок из полученных наноразмерных порошков, вакуумное спекание порошковых заготовок, шлифовка и полировка спеченных керамических образцов ИАГ:Nd³⁺. Отличительной особенностью приведенной методики является отсутствие помола порошков на всех этапах синтеза керамики, а также отсутствие спекающих добавок, таким образом минимизируется возможность попадания примесей в шихту в процессе синтеза 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 с молекулярной массой 12000 (ПВП12к) или 58000 (ПВП58к) в качестве поверхностно-активного вещества. Синтез оксидных порошков ИАГ: Nd^{3+} из карбонатных осадков проводили в воздушной среде с максимальной температурой 600 – 1400 °С. Полученные порошки прессовали в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении прессования 50 – 200 МПа и спекали в вакууме при скорости нагрева 50 – 300 °С/ч, максимальной температуре 1600 – 1760 °С и времени выдержки 2 – 20 часов.

Анализ фазового состава и рентгеноструктурные определения выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении в том числе с использованием приставки HA-1001 для исследования фазовых превращений *in situ* в диапазоне температур до 1000 °С. Кристаллические фазы идентифицировали на компьютере с использованием картотеки JCPDS и базы данных дифрактометра. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Селякова-Шеррера: $D_{\text{hkl}} = \lambda / \beta \cos \theta$, где D_{hkl} – размер ОКР; λ - длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения; β - полуширина пика (рад.); θ - местоположение пика (град.). При этом для различных фаз анализировали следующие дифракционные максимумы: (111) для $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (211) для $(\text{Y}, \text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, (104) для YAlO_3 , (320) для $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и (622) для Y_2O_3 . Оценку размера частиц в нанопорошках проводили в том числе на основании определений ОКР.

Распределение частиц карбонатных осадков по размеру исследовали методом электроакустической спектроскопии на приборе DT-1201, Dispersion Technology corp.

Удельную поверхность исследуемых образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота Бруннауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе Tristar Micromerites.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) совместно с термогравиметрическим анализом проводили в воздушной атмосфере на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403Aeolos. Скорость нагрева образца в камере составляла 10 °С/мин, а максимальная температура – 1400 °С.

Петрографический анализ проводили в проходящем свете на поляризационном оптическом микроскопе ПОЛАМ Л-213 на всех этапах синтеза прозрачной керамики с использованием иммерсионных масел и жидкостей с различными показателями преломления. Исследования позволяли качественно оценить фазовый состав, морфологию и степень агрегированности, коэффициенты преломления, равномерность

распределения компонентов в карбонатных осадках, а также синтезированных оксидных порошках; микроструктуру и внутрикристаллическую пористость спеченной прозрачной керамики.

Микрофотографии поверхности аншлифов прозрачных керамических материалов проводили на оптических микроскопах Olympus GX51 и Carl Zeiss Axium Observer в отраженном свете.

Морфологические особенности строения частиц карбонатных осадков и синтезированных оксидных порошков исследовали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Cross Beam 1540 Es и LEO-1420 фирмы Carl Zeiss.

Спектры светопропускания полированных образцов прозрачной керамики получали на спектрофотометрах Hitachi Instruments 300 в диапазоне длин волн от 300 до 850 нм, а также Agilent Technologies Cary 5000 в диапазоне длин волн от 600 до 800 нм. Толщина образцов для исследований составляла 1 мм.

Кажущуюся плотность образцов прозрачной керамики ρ определяли методом гидростатического взвешивания.

Механические характеристики прозрачной керамики определяли методом трехточечного изгиба на образцах призматической формы с размерами 4x3x50 мм с использованием испытательной машины Instron 3382. Трещиностойкость определяли по критерию K_{IC} по методике, соответствующей международным стандартам ИСО 23146:2008, а предел прочности при изгибе в соответствии с ИСО 14704:2008. Надрез на керамических образцах делали бритвенным лезвием с нанесенной на его режущую кромку алмазной пастой в соответствии с методикой VAMAS [1].

Для оценки термостойкости материала применяли метод «локального термоудара», подробно описанный в работе [2]. Для этого образец закрепляли в держателе и помещали в разогретую до 420 °С трубчатую печь. Нагрев образцов в воздушной атмосфере производили в течение 15 минут. Хладагент (воду) с температурой $T=20$ °С подавали на поверхность образца (либо в вершину надреза) через щелевидное сопло в течение 15 секунд. Термоудар повторяли 5 раз для каждого испытуемого образца. На серии образцов после термоудара определяли остаточную прочность и трещиностойкость

В разделе 3.1.1 приводятся результаты исследований влияния параметров синтеза: рН, времени «старения», промывки и сушки осадков на формирование монодисперсных наноразмерных карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd³⁺.

Для исследований формирования карбонатного осадка в процессе обратного совместного осаждения, а также для исследования процессов «старения» таких осадков был проведен эксперимент, схема которого была

подробно описана в Главе 2. В качестве источника катионов металлов использовали смесь водных растворов солей хлороводородной кислоты в нужном стехиометрическом соотношении с концентрацией 0,5М по катиону Al^{+3} и водородным показателем рН 1,85. В качестве осадителя использовали 1,8М водный раствор гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 в двойном избытке в смеси с раствором NH_4OH с добавлением в качестве ПАВ ПВП12к 5 мас.% с рН 8,92. После сливания растворов и завершения процесса осаждения значение рН нейтральной системы составляло 7,36. Полученные осадки выдерживали в вязкой среде осаждения при комнатной температуре в течение 116 ч при непрерывном перемешивании с отбором проб для исследования.

В процессе старения аморфного осадка выделяются два последовательно кристаллизующихся гидрокарбоната $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ и $NH_4Al(OH)_2CO_3$ и полученный прекурсор является смесью этих соединений.

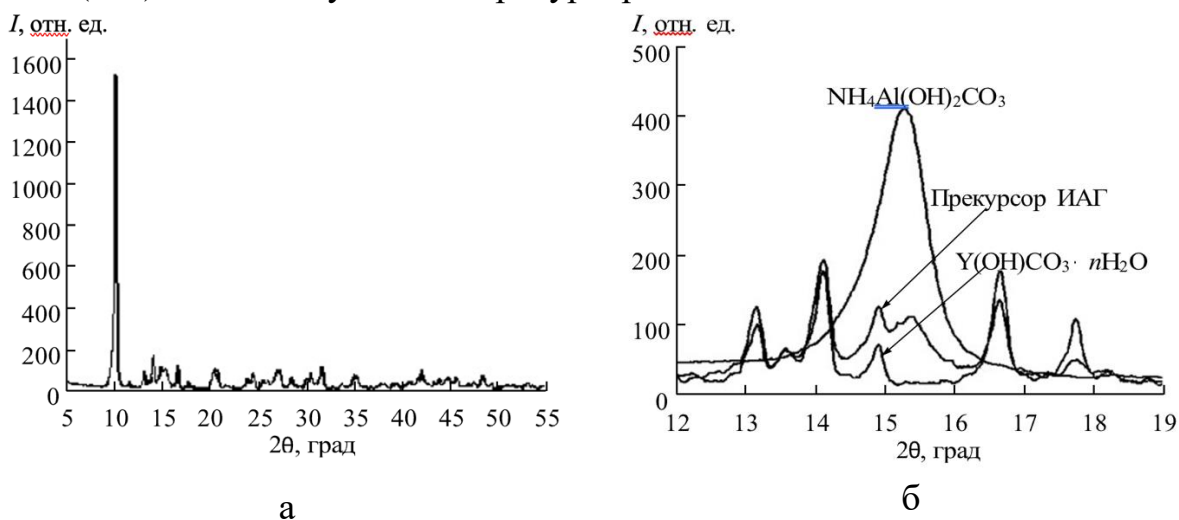


Рисунок 1 Рентгенограмма бинарного прекурсора $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O + NH_4Al(OH)_2CO_3$ после 116 ч “старения” в среде осаждения (а) и фрагменты рентгенограмм бинарного прекурсора ИАГ: Nd^{3+} после 92 ч “старения” в среде осаждения и его составляющих $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ и $NH_4Al(OH)_2CO_3$, полученных в отдельных процессах осаждения (б)

Интенсивные рефлексы на рентгенограммах проб двухфазного прекурсора, отобранных в процессе «старения» осадка, относятся к гидрокарбонату иттрия $Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ (Рисунок 1). В условиях рассматриваемого эксперимента начало кристаллизации гидрокарбоната иттрия в полученном осадке и его выделение в форме отдельной кристаллической фазы отмечается уже в течение первого часа после завершения процесса осаждения. При длительном выдерживании осадков (до 116 часов) в растворе ПАВ размеры ОКР наночастиц гидрокарбоната $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ изменяются незначительно, в пределах 30-35 нм. Начало кристаллизации второго компонента прекурсора – алюминийсодержащего

основного карбоната $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ гексагональной сингонии с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mcm}(193)$ (JCPDS, карточка № 29-0106), так называемого аммониевого даусонита, на рентгенограмме осадка отмечается лишь после его выдерживания в среде осаждения в течение не менее 2 часов. Размер ОКР для наночастиц $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ в растворе ПВП12к остается устойчивым даже после 116 часов «старения» и составляет порядка 10-12 нм. До начала кристаллизации аммониевого даусонита он находится в аморфном состоянии. Таким образом, синтезированный прекурсор ИАГ: Nd^{3+} после выдерживания осадка в среде осаждения в течение не менее 2 часов представляет собой бинарную нанокристаллическую систему $(\text{Y},\text{Nd})(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ с размерами частиц 30-35 нм для первого и 10-12 нм для второго соединения с удельной поверхностью 74 м²/г.

Также исследовали изменение реологических свойств суспензий полученных осадков во взаимосвязи с изменением их фазового состава и агрегированности, размерных характеристик и морфологических особенностей форм выделения и кристаллизации прекурсора в процессе его «старения», а также влияние указанных факторов на образование монодисперсных нанопорошков ИАГ: Nd^{3+} .

Данные электроакустической спектроскопии, петрографических и электронномикроскопических исследований свидетельствуют об имеющей место многоуровневой агломерации наночастиц осадков. Увеличение водородного показателя и продолжительности выдерживания осадков в среде осаждения приводит к снижению агрегативной устойчивости суспензии и, как следствие, к образованию «жестких» конгломератов частиц твердой фазы с бимодальным распределением их по размерам и ростом со временем доли крупной фракции. Так, после выдерживания осадка в среде осаждения с $\text{pH} = 8,07$ в течение 72 часов в отсутствие ПВП12к прекурсор ИАГ характеризуется бимодальным распределением конгломератов частиц по размерам со средним размером 109 ± 11 нм для первой фракции и 3069 ± 11 ум для второй при отношении первой фракции ко второй $m_1/m_2 = 8,33$ (Рисунок 2а), при этом удельная поверхность таких порошков составляет 24 м²/г.

Напротив, использование ПВП12к в процессе синтеза приводит к формированию «мягких» агломератов частиц и препятствует их росту в среде осаждения в процессе «старения». На Рисунке 2б приведен график бимодального распределения агломератов частиц осадка по размерам после его выдерживания в растворе ПВП12к в течение 72 часов со средним размером частиц 61 ± 50 нм для первой фракции и 734 ± 50 нм для второй при отношении первой фракции ко второй $m_1/m_2 = 4,5$. Удельная поверхность таких порошков составляет 68 м²/г.

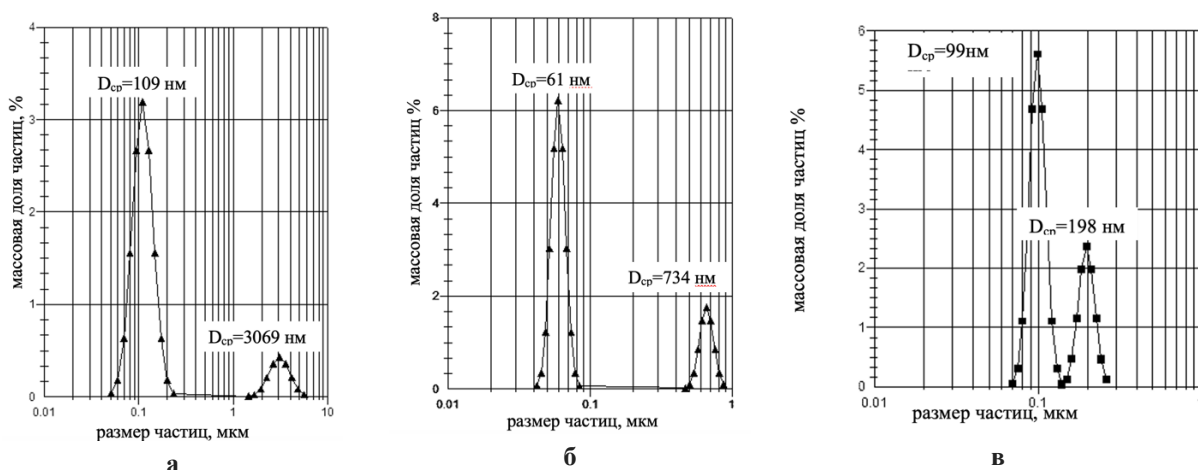


Рисунок 2 Распределение конгломератов частиц прекурсора ИАГ: Nd^{3+} по размерам: после «старения» в среде осаждения с $\text{pH}=8,07$ в отсутствие ПАВ в течение 72 часов (а), после «старения» в среде осаждения с $\text{pH}=8,07$ в растворе 5 мас. % ПВП12к в течение 72 часов (б) и свежесозажденного осадка при $\text{pH}=7,62$ прекурсора ИАГ: Nd^{3+} с использованием 5 мас. % ПВП12к

Для получения мономодального распределения агломератов прекурсора по размерам использовали 5 мас. % ПВП12к. Свежеполученный после осаждения продукт (при $\text{pH} = 7,62$) характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам, близким к мономодальному, со средними размерами 99 ± 11 нм для первой и 198 ± 11 нм для второй фракции (Рисунок 2в) при $m_1/m_2 = 3,33$ в суспензии с дзета-потенциалом $-1,26$ мВ и удельной поверхностью $124 \text{ м}^2/\text{г}$.

В течение первого часа «старения» при непрерывном перемешивании суспензии значение pH раствора, вследствие частичного разложения избытка осадителя, возрастает до $7,86$, при этом агрегированность прекурсора изменяется и распределение частиц по размерам становится мономодальным со средним размером 112 ± 11 нм (Рисунок 3а).

После выдерживания осадка в среде осаждения с $\text{pH} 7,87 - 7,89$ до 5 часов средний размер конгломератов наночастиц осадка увеличивается до $167-170$ нм при сохранении мономодального распределения конгломератов частиц по размерам (Рисунок 3б), при этом дзета-потенциал системы возрастает до $(+4,84 \text{ мВ})$ (Рисунок 3в).

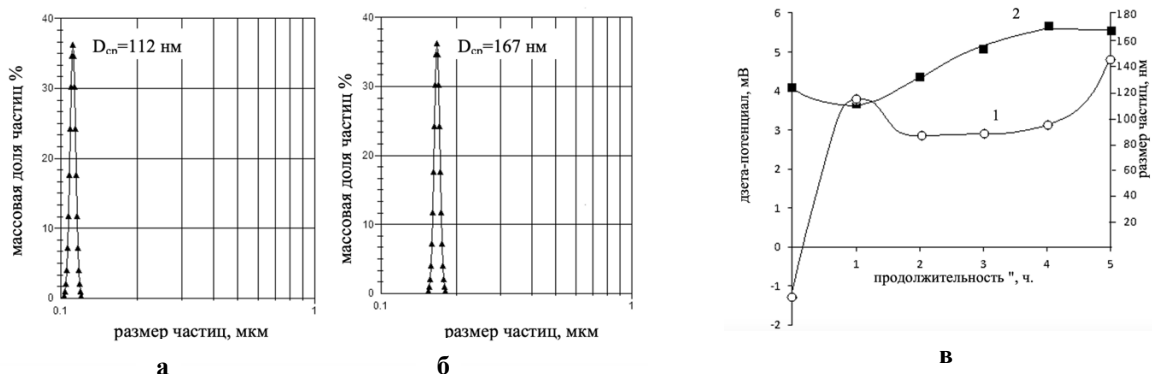


Рисунок 3 Мономодальное распределение агломератов частиц по размерам прекурсора ИАГ: Nd^{3+} после 1-ого часа старения осадка при $pH=7,86$ и ζ -потенциале = $+3,8$ мВ (а) и после 5 часов старения при $pH=7,89$ и ζ -потенциале = $+4,84$ мВ (б) с использованием 5мас. % ПВП12к в качестве ПАВ, а также изменение ζ - потенциала дисперсной системы (1) и размеров агломератов частиц твердой фазы (2) в зависимости от продолжительности «старения» (в)

При увеличении концентрации ПВП12к до 10 мас. % и после выдерживания осадка, в вязкой среде осаждения в течение 10 суток при комнатной температуре и значении pH 8,4 осадок представлял из себя слабо закристаллизованный порошок с удельной поверхностью 176 м²/г и мономодальным узким распределением агломератов по размеру (Рисунок 4а). Единственной кристаллической фазой, идентифицированной методом РФА, являлся аммониевый даусонит $NH_4Al(OH)_2CO_3$ (Рисунок 4б). Таким образом, при длительном «старении» осадка в присутствии ПВП12к и значении pH 8,4, двойной гидрокарбонат $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ частично аморфизуется, что приводит к увеличению удельной поверхности и формированию монодисперсных слабоагломерированных нанопорошков слабо кристаллического карбонатного прекурсора ИАГ: Nd^{3+} .

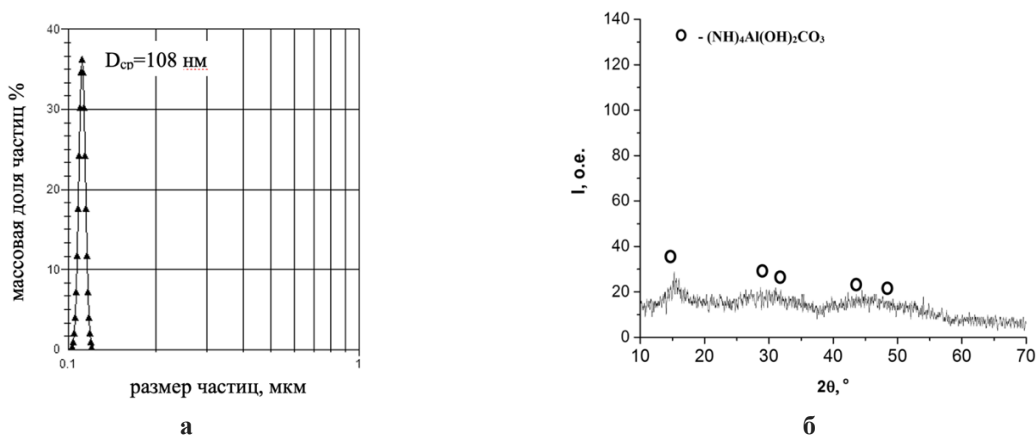


Рисунок 4 Распределение агломератов частиц по размерам (а) и рентгенограмма (б) прекурсора ИАГ: Nd^{3+} («старение» 10 суток при $pH=8,4$ в растворе 10 мас. % ПВП12к)

Стоит отметить, что в случае использования в качестве источников катионов металлов в маточном растворе не хлоридов, а нитратов, удельная поверхность полученных осадков незначительно снижается. Так, после выдерживания осадка, полученного из раствора солей азотной кислоты в течение 10 суток при комнатной температуре и значении рН 8,4 осадок представляет собой слабо закристаллизованный порошок с удельной поверхностью 146 м²/г. В остальном осадки ведут себя схожим с осадками, полученными из солей хлороводородной кислоты, образом.

Показано, что сушка отфильтрованных осадков ацетоном ухудшает свойства порошков, способствуя образованию крупных агломератов частиц прекурсора (средний размер фракции до 7,24 мкм) и соответственно появлению в оксидных порошках гранатовой фазы жестких агрегатов частиц, что приводит к неравномерности спекания материалов и ухудшению функциональных свойств керамики. Напротив показано, что в отличие от диметилкетона промывка и выдерживание карбонатных осадков в этаноле способствует их лучшему диспергированию.

Таблица 1 – Зависимость удельной поверхности от молекулярной массы и концентрации используемого высокомолекулярного ПАВ

Используемый ПАВ	ПВП12к				ПВП58к
	5	10	15	25	
Концентрация ПАВ, мас.%	5	10	15	25	5
Удельная поверхность осадка, м ² /г	136	174	280	330	172

Использование более концентрированных растворов ПВП либо ПВП с более высокой молекулярной массой при одинаковых условиях синтеза способствует получению порошков с более высокой удельной поверхностью вплоть до 330 м²/г (Таблица 1), однако повышение концентрации ПАВ и его молекулярной массы приводит к

образованию более вязкой среды, что сильно затрудняет дальнейшую отмывку осадка и увеличивает затраченное на этот технологический процесс время.

Оптимальным в этом отношении является использование ПВП12к 5-10 мас.%, что приводит к формированию осадков с высокой удельной поверхностью, при этом не увеличивая время промывки осадков.

Таблица 2 – Параметры осаждения карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd³⁺ для выбранных партий.

Номер эксперимента	Используемые для маточного раствора	Тип осадка	Концентрация ПАВ, мас. %	Время «старения» в среде осаждения	pH среды осаждения	Удельная поверхность полученных прекурсоров,
1	хлориды	бинарный	5	4 ч	7,9-8,0	136
2	хлориды	слабо кристаллический	10	10 сут	8,2-8,4	174
3	нитраты	слабо кристаллический	10	10 сут	8,2-8,4	142

Таким образом установлены закономерности влияния pH, продолжительности «старения» выделенных осадков и условий их сушки на фазовый состав, агрегированность, размерные характеристики продуктов выделения и кристаллизации прекурсора при его получении методом химического осаждения из разбавленного раствора солей соляной или азотной кислот гидрокарбонатом аммония или смесью гидрокарбоната и гидроксида аммония. Выбраны три схемы получения монодисперсных «мягких» конгломератов порошков прекурсоров (Таблица 2): бинарного (Y,Nd)(OH)CO₃·nH₂O+NH₄Al(OH)₂CO₃, полученного из хлоридов и слабо кристаллических, полученных из хлоридов и нитратов.

В Разделе 3.1.2 изучали фазовые превращения в процессе термического разложения синтезированных карбонатных прекурсоров.

Формирование кубической структуры граната в процессе пиролиза бинарного осадка из Эксперимента 1 (Таблица 2) начинается при температуре 900 °С (Рисунок 5). При синтезе ИАГ:Nd³⁺ из двухфазного прекурсора (Y,Nd)(OH)CO₃·nH₂O+NH₄Al(OH)₂CO₃ процесс разложения карбонатных соединений протекает в несколько этапов с кристаллизацией оксидов Y_{1.98}Nd_{0.02}O₃, η-Al₂O₃ и δ-Al₂O₃ и образованием в интервале температур 700-800 °С промежуточных метастабильных алюминатов: орторомбического Y₄Al₂O₉ и гексагонального YAlO₃. Формирование гранатовой структуры в этом случае происходит непосредственно из гексагональной в процессе прямого монотропного полиморфного превращения (Y,Nd,Al)AlO₃(гекс.) → (Y,Nd)₃Al₅O₁₂(куб.) с началом при 900 °С. При температуре 1100 °С из Прекурсора 1 получены монофазные порошки ИАГ:Nd³⁺ с удельной поверхностью 6,5 м²/г.

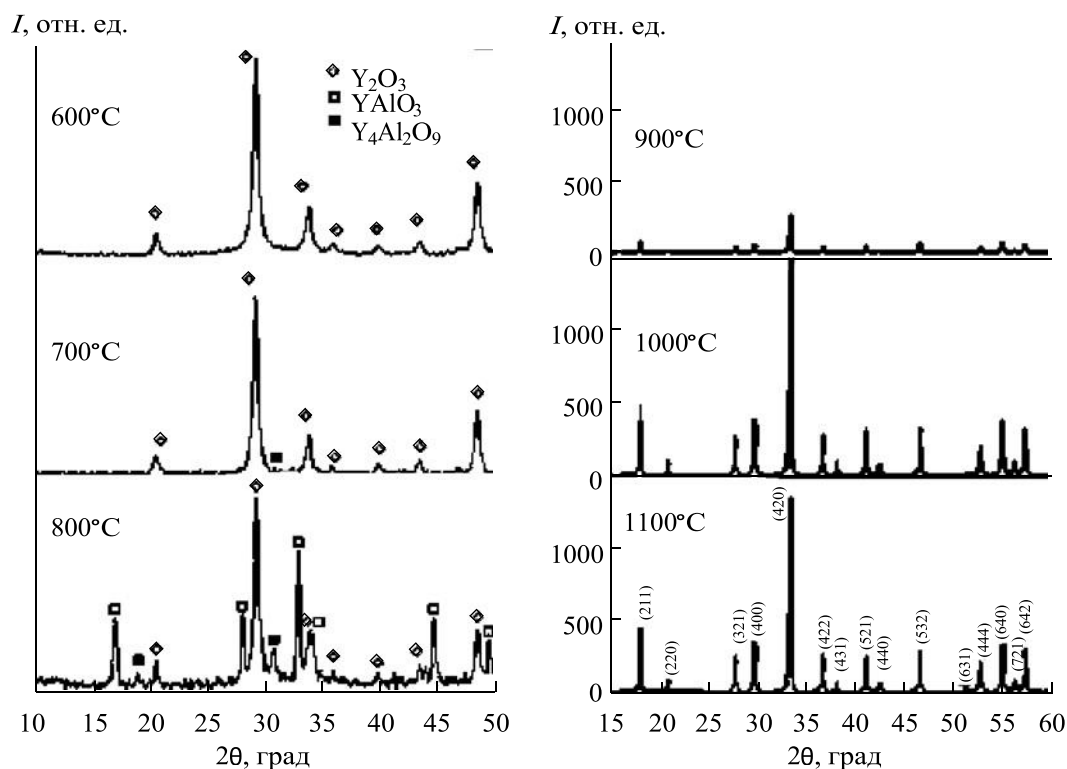


Рисунок 5 Рентгенограммы продуктов разложения бинарного прекурсора после его термообработки в температурном интервале 600-1100 °С

Синтезированные нанопорошки ИАГ:Nd³⁺ отличаются устойчивыми размерными характеристиками. С повышением температуры термообработки прекурсора от 900 до 1300 °С рассчитанные значения ОКР для ИАГ:Nd³⁺ изменяются незначительно в пределах 44–45 нм, а параметр элементарной кубической ячейки *a* плавно уменьшается с 1,2024 до 1,2018 нм (Рисунок 6а). РЭМ-изображение монофазного порошка ИАГ:Nd³⁺ с удельной поверхностью 6,5 м²/г, синтезированного из Прекурсора 1 при температуре 1100 °С приведено на Рисунке 6б.

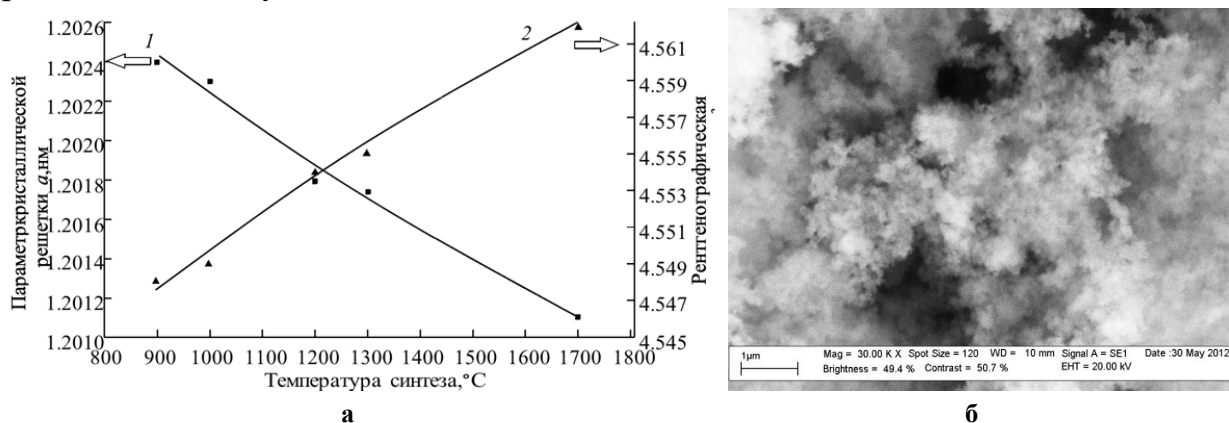


Рисунок 6 Изменение параметра «а» элементарной кубической ячейки (а,1) ИАГ:Nd³⁺ и рентгеновской плотности (а,2) в зависимости от температуры синтеза, а также РЭМ изображение порошка, синтезированного при 1100 °С (б) из осадка в Эксперименте 1

Установлены закономерности фазовых превращений при пиролизе слабо кристаллического осадка из Эксперимента 2 (Таблица 2) до температуры 1300 °С. Методом высокотемпературного РФА показано, что разложение протекает в несколько этапов с образованием глинозема $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ орторомбической симметрии и метастабильного нестехиометрического алюмината $(\text{Y,Nd})_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_3$ с гранатоподобной структурой (Рисунок 7а). На основании расчетов средневзвешенного параметра элементарной ячейки, произведенных по основному пику (420), можно заключить, что кубическая фаза $(\text{Y,Nd})\text{AlO}_3$ стехиометрического состава $(\text{Y,Nd}):\text{Al}=1:1$ и с близкими к нему составами формируется и является преобладающей в температурной области 850-950 °С с последующим взаимодействием с $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ и переходом в гранат $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при повышении температуры до 1000 °С, что подтверждается резким уменьшением средневзвешенного параметра a элементарной ячейки гранатовой фазы (Рисунок 7б). Механизмы фазовых превращений подтверждаются данными дифференциальной сканирующей калориметрии. На полученной термограмме разложения (Рисунок 8) помимо глубокого эндотермического эффекта при 100 °С, характерного для выделения адсорбированных паров воды, эндотермический эффект в температурной области 180-200 °С соответствует разложению даусанита $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ с последовательным отщеплением гидроксильной, карбонатной и аммониевой групп. Два экзотермических эффекта с максимумами при 920 °С и 1050 °С соответствуют последовательному формированию кубических фаз $(\text{Y,Nd})\text{AlO}_3$ и $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

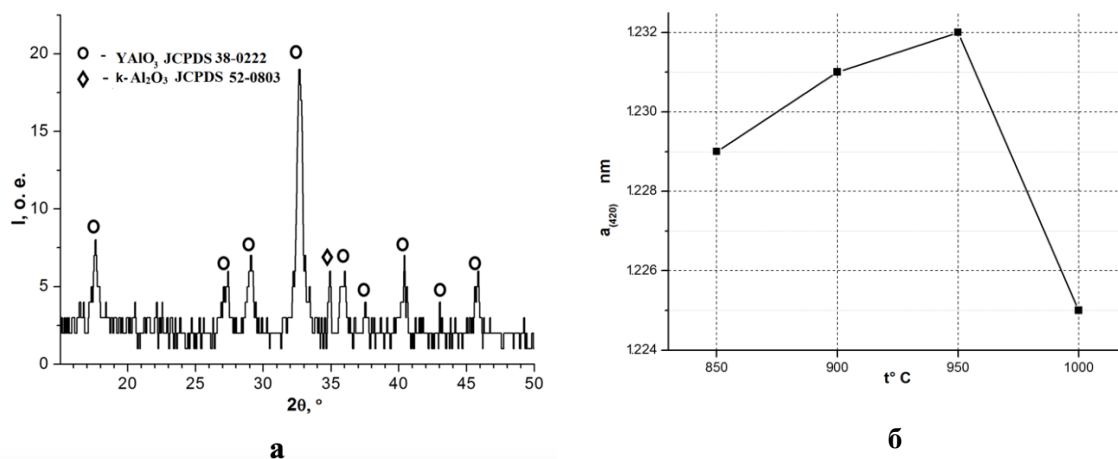


Рисунок 7 Фрагмент рентгенограммы карбонатного прекурсора в камере высокотемпературной приставки рентгеновского дифрактометра при 850 °С (а) и изменение параметра «а» элементарной ячейки гранатовой фазы в камере высокотемпературной приставки рентгеновского дифрактометра в температурном интервале от 850 до 1000 °С (б)

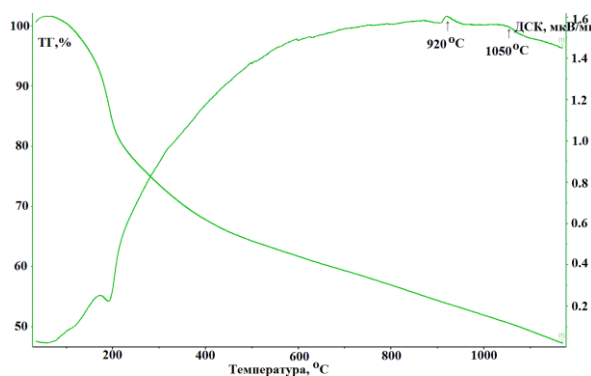


Рисунок 8 Кривые термического анализа (ТГ и ДСК) слабо кристаллического прекурсора

В процессе пиролиза прекурсора и кристаллизации алюминатов иттрия происходит формирование наночастиц активированного граната ИАГ:Nd³⁺ округлой формы (Рисунок 9), средний размер которых колеблется от 100 до 108 нм (Таблица 3) при изменении температуры синтеза в интервале от 1100 °С до 1200 °С.

С повышением температуры синтеза до 1300-1400 °С размеры частиц ИАГ:Nd³⁺ увеличиваются в 1,5-1,8 раз, а площадь удельной поверхности порошка уменьшается в 1,6 раза (Таблица 3), что соответствует признакам начального этапа спекания материала.

Таблица 3 – Размерные характеристики нанопорошков ИАГ:Nd³⁺, полученных из слабо кристаллического прекурсора

Температура синтеза, °С	Удельная поверхность (S _{БЭТ}), м ² /г	Средний размер частиц, рассчитанный по удельной	Средний размер частиц на электронном снимке (D _{РЭМ}),	Размер ОКР, нм
1100	12,8	103	100	21
1200	10,9	121	108	26
1300	6,1	215,6	150	38
1400	3,9	337	-	54

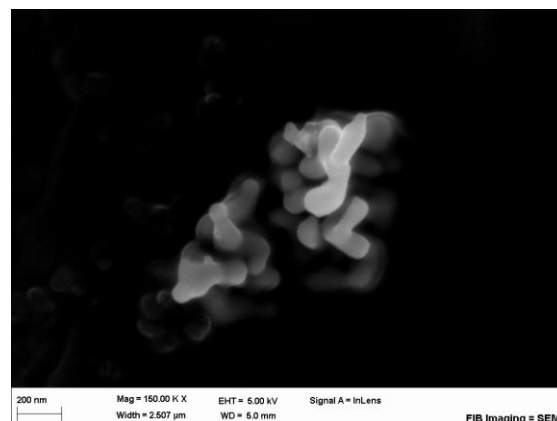


Рисунок 9 РЭМ-изображение порошка частиц ИАГ:Nd³⁺, синтезированных при 1150 °С из слабо кристаллического прекурсора

Значения параметра *a* элементарной кубической ячейки и рентгеновской плотности синтезированных при 1200 °С кристаллов ИАГ состава Y_{2,97}Nd_{0,03}Al₅O₁₂ соответственно составляют 1,2009 нм и 4,565 г/см³ при среднем размере частиц 108 нм и удельной поверхности 10,9 м²/г.

В Разделе 3.1.3 изучали влияние режимов формования и спекания синтезированных порошков ИАГ:Nd³⁺ на микроструктуру, механические и оптические свойства прозрачной керамики. Исследованы режимы формования и спекания порошковых заготовок при давлениях прессования 5-200 МПа и температурах спекания 1600-1750 °С; для каждого эксперимента выявлены оптимальные значения, ведущие к максимальной относительной плотности и светопропусканию (Таблица 4). Показано, что оптимальным

давлением одноосного прессования для порошков ИАГ:Nd³⁺ является давление 100 МПа, уменьшение давления прессования до 50 МПа влечет уменьшение относительной плотности спеченной керамики ниже 99%, в свою очередь увеличение давления прессования до 200 МПа хоть и снижает относительную плотность конечной керамики, но периодически влечет возникновение в порошковых заготовках дефектов прессования. Оптимальная температура синтеза зависит от природы прекурсора и режимов осаждения и составляет 1200 °С для слабо кристаллических прекурсоров и 1300 °С для бинарного прекурсора.

Таблица 4 – Режимы синтеза прозрачной керамики, ее механические и оптико-спектроскопические свойства

Исходный эксперимент	Температура синтеза, °С	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Прозрачность при длине волны 780 нм	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения по критерию K _{1C} , МПа•м ^{1/2}
1	1300	100	1720	99,9	75	356	2,0
2	1200	100	1650	99,8	78	250	1,9
3	1200	100	1750	99,7	79	310	2,8

Отклонение от оптимальных значений температуры синтеза порошков ИАГ:Nd³⁺ влечет уменьшение относительной плотности керамики и спеканию не прозрачных керамических образцов. Оптимальная температура спекания порошковых заготовок также сильно зависит от природы исходного прекурсора.

Оптимальная температура спекания порошковых заготовок, синтезированных из хлоридов на 100 °С ниже, чем для полученных в аналогичных условиях порошковых заготовках, синтезированных из нитратов. Показано, что значительное увеличение времени выдержки при максимальной температуре в процессе вакуумного спекания (от 2 до 20 часов) не ведет к увеличению относительной плотности, размер кристаллов в керамике также изменяется незначительно.

Проведены испытания механических свойств керамики, синтезированной при выявленных оптимальных условиях (Таблица 4), значение предела прочности при изгибе прозрачной ИАГ:Nd³⁺ керамики составило 356 МПа, а вязкость разрушения по критерию K_{1C} – 2,8 МПа•м^{1/2}, что значительно превышает механические характеристики монокристаллов. Исследования термостойкости образцов керамики опытной партии методом «локального» термоудара показали, что при перепаде температур 400 °С, предел прочности при изгибе и K_{1C} снижаются на 40%.

Проведены исследования светопропускания керамики, синтезированной при выявленных оптимальных условиях (Таблица 4). Спектр светопропускания, микроструктура и фотография синтезированного образца для эксперимента 3 (синтезированный из нитратов слабо кристаллический прекурсор) приведены на Рисунке 10.

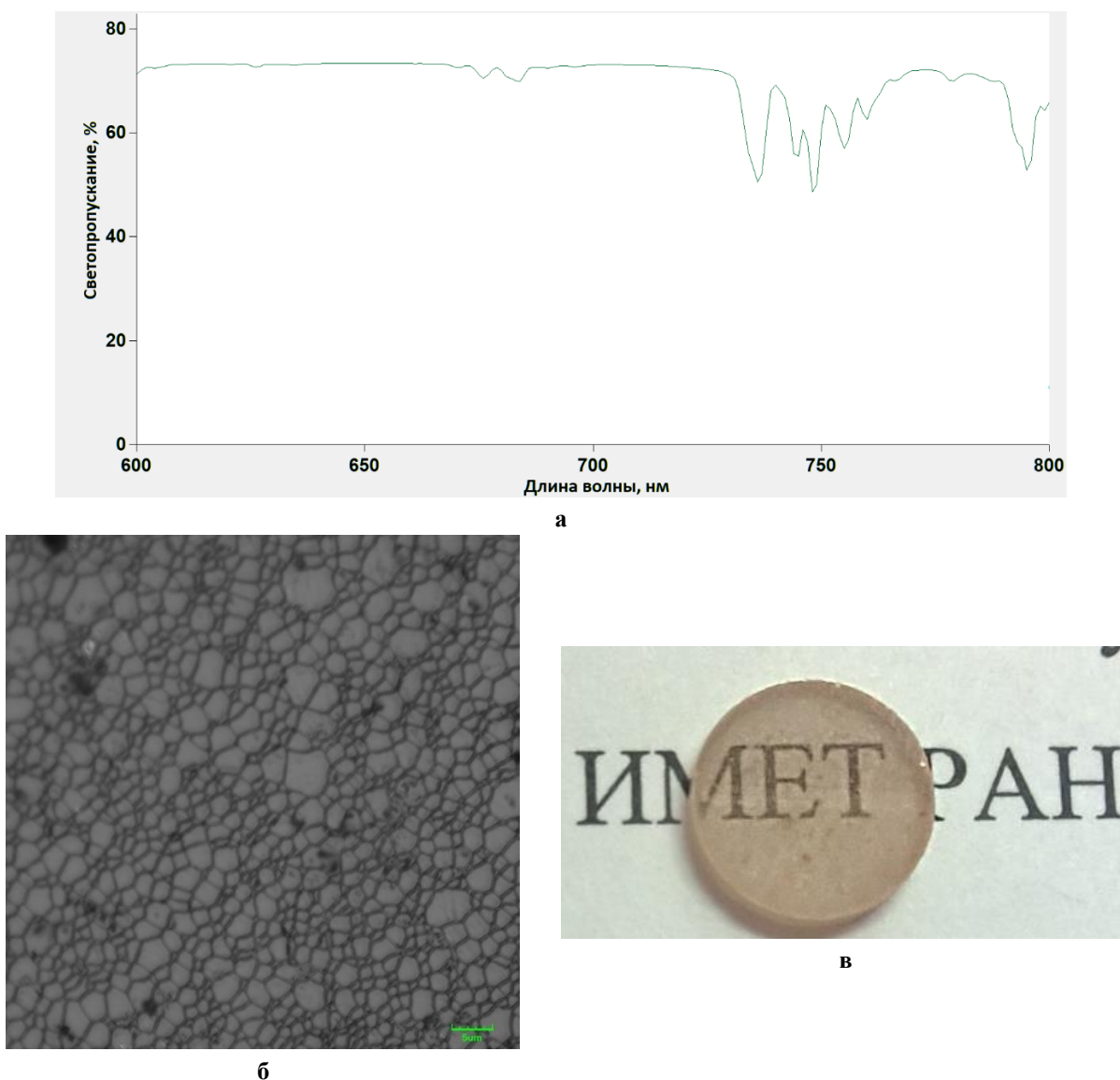


Рисунок 10 Спектр светопропускания, микроструктура и фотография синтезированного образца для эксперимента 3 (синтезированный из нитратов слабо кристаллический прекурсор)

В Разделе 3.2 исследовали влияние введения скандия в систему на основные закономерности фазообразования, фазовых превращений алюминатов иттрия и морфологические особенности формирования гранатовых фаз в процессе синтеза и спекания нано- и субмикронных частиц ИСАГ: Nd^{3+} из карбонатных прекурсоров, синтезированных химическим количественным совместным осаждением из водных растворов

неорганических солей, а также на микроструктуру, механические и оптико-спектроскопические свойства полученного из этих порошков керамического прозрачного материала.

Был синтезирован слабо кристаллический карбонатный прекурсор с удельной поверхностью $285 \text{ м}^2/\text{г}$ и с частицами контролируемых размеров в диапазоне 100-200 нм. Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактографии показано, что структура ИСАГ: Nd^{3+} при термическом разложении слабокристаллизованного карбонатного прекурсора формируется в интервале температур $850\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в виде метастабильного нестехиометрического кубического алюмината $(\text{Y,Nd})\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ с гранатоподобной структурой, который при температуре $1100 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействует с Al_2O_3 с образованием ИСАГ: Nd^{3+} . Образцы прозрачной керамики $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ с относительной плотностью 99,9%-100% и средним размером кристаллов 3-10 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра - 75% при длине волны 650 нм и 78% при длине волны 800 нм (Рисунок 11), а также высоким значением предела прочности при изгибе для ИСАГ: Nd^{3+} , достигающим значений $370 \pm 20 \text{ МПа}$, а вязкость разрушения по критерию K_{1C} в значительной степени зависит от микроструктуры керамики ИСАГ: Nd^{3+} и изменяется в пределах от 2,1 до $3,1 \pm 0,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ: Nd^{3+} , рассчитанного в интервале температур $200\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

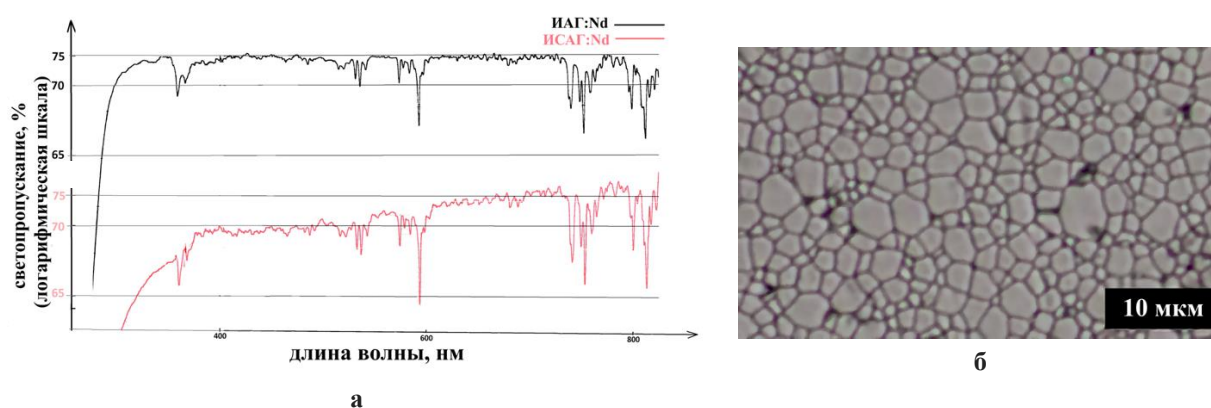


Рисунок 11 Спектры светопропускания прозрачной керамики состава $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ и, для сравнения, состава $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ полученного из в аналогичных условиях (а) и микроструктура керамики ИСАГ: Nd^{3+}

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза карбонатных соединений иттрия, алюминия и неодима с контролируемыми размерами и морфологией частиц в растворах ПАВ для получения лазерной керамики состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$ без использования помола и спекающих добавок.

2. Предложены три способа синтеза монодисперсных слабо агломерированных карбонатных нанопорошков:

- кристаллические нанопорошки устойчивых монодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 136 м²/г бинарной системы $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O + NH_4Al(OH)_2CO_3$ с размерами частиц 30-35 нм для первого и 10-12 нм для второго соединения образуются при обратном совместном осаждении хлоридов в растворе гидрокарбоната аммония с содержанием ПАВ ПВП12к 5 мас.% в процессе «старения» в среде осаждения в течение 4 часов при pH 7,87 - 7,89;

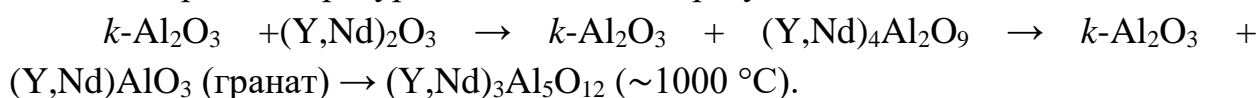
- слабо закристаллизованный нанопорошок, содержащий устойчивые монодисперсные агломераты частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 174 м²/г, состоящие из аморфных карбонатов иттрия и неодима и кристаллического $NH_4Al(OH)_2CO_3$ с размером частиц 11-12 нм образуется при обратном совместном осаждении хлоридов в растворе гидрокарбоната аммония с содержанием ПАВ ПВП12к 10 мас.% в процессе «старения» в среде осаждения в течение 240 часов при pH 8,2 - 8,4;

- слабо закристаллизованные карбонатные нанопорошки, полученные совместным осаждением из солей азотной кислоты в тех же условиях, состоящие из устойчивых монодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 142 м²/г.

3. Установлен эффект влияния введения ПВП на спекаемость конечных порошков. Увеличение концентрации ПВП либо использование ПВП с более высокой молекулярной массой при одинаковых условиях синтеза способствует получению порошков с большей удельной поверхностью, вплоть до 330 м²/г. Синтезированные без использования ПВП порошки характеризуются низкой удельной поверхностью и не спекаются до прозрачности в следствие образования «жестких» агломератов.

5. 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 $k-Al_2O_3$ орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950 °С формируется метастабильный нестехиометрический алюминат

$(Y,Nd)_{1-x}Al_{1+x}O_3$ с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с $k-Al_2O_3$ при температуре 1000-1150 °С образуется ИАГ: Nd^{3+} по схеме:



6. Выявлены режимы, ведущие к максимальной относительной плотности и светопропусканию. Созданы оптически высоко прозрачные (светопропускание до 79 %) керамические материалы состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе до 350 ± 20 МПа, K_{IC} – до $2,5 \pm 0,1$ МПа \cdot м^{1/2}) без использования спекающих добавок. Исследования термостойкости образцов керамики опытной партии методом «локального» термического удара показали, что при перепаде температур $420 \rightarrow 20$ °С, предел прочности при изгибе и K_{IC} снижаются на 40%.

7. Показано, что модификация лазерной керамики ИСАГ: Nd^{3+} скандием повышает ее оптико-спектроскопические и физико-механические свойства (предел прочности при изгибе до 370 ± 20 МПа, K_{IC} до $3,1 \pm 0,1$ МПа \cdot м^{1/2}, что на 40% выше, чем для аналогичных образцов без добавления скандия). Образцы прозрачной керамики $Nd_{0,03}Y_{2,97}ScAl_4O_{12}$ с относительной плотностью 99,9%-100% и средним размером кристаллов 3-10 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра - 75% при длине волны 650 нм и 78% при длине волны 800 нм. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ: Nd^{3+} , рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С, составляет $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Список цитируемой литературы

- [1] Mizuno M. et al. VAMAS round robin on fracture toughness measurement of ceramic matrix composite // Advances in science and technology. 1999. P. D895–D902.
- [2] Иванов Д.А. Применение критериев термостойкости для оценки устойчивости к разрушению при воздействии термических напряжений алюмооксидной керамики и кермета t-ZrO₂-Cr: 12 // Новые огнеупоры. 2021. Vol. 0, № 12. P. 29–37.

Список публикаций по теме диссертации

1. Фазовые превращения при синтезе $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ Тельнова, Г. Б., Коломиец, Т. Ю., Коновалов, А. А., Ашмарин, А. А., Дуденков, И. В., Солнцев, К. А. // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – №. 2. – С. 163-163. – DOI: 10.7868/S0044457X15020191 (переводная версия: Phase transformations upon the synthesis of $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ Tel'Nova G.B., Kolomiets T.Yu., Konovalov A.A., Ashmarin A.A., Dudenkov I.V., Solntsev

- К.А. //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 127-136. – DOI: 10.1134/S0036023615020187)
2. Влияние условий синтеза карбонатных прекурсоров на процесс формирования монодисперсных нанопорошков ИАГ:Nd³⁺ / Тельнова, Г. Б., **Коломиец, Т. Ю.**, Ситников, А. И., Солнцев, К. А. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – №. 2. – С. 184 – DOI: 10.7868/S0002337X15020165 (Переводная версия: Effect of carbonate precursor synthesis conditions on the formation of monodisperse Nd:YAG nanopowders / G. B. Tel'nova, **T. Y. Kolomiets**, A. I. Sitnikov, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51, No. 2. – P. 142-151. – DOI 10.1134/S0020168515020168.)
 3. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров / **Т. Ю. Коломиец**, Г. Б. Тельнова, А. А. Ашмарин, Челпанов В.И., Солнцев К.А. // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 8. – С. 890-899. – DOI 10.7868/S0002337X17080152 (Переводная версия: Synthesis and sintering of submicron Nd:YAG particles prepared from carbonate precursors / T. Y. Kolomiets, G. B. Tel'nova, A. A. Ashmarin Chelpanov V.I., Solntsev K.A. // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, No. 8. – P. 874-882. – DOI 10.1134/S0020168517080076.)
 4. Синтез и свойства прозрачной керамики ИАГ:Nd, модифицированной оксидом скандия / **Т. Ю. Коломиец**, Г. Б. Тельнова, А. А. Ашмарин, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59, № 5. – С. 552-558. – DOI 10.31857/S0002337X2305007X
 5. Синтез и спекание нанопорошков на основе иттрий-алюминиевых гранатов (Y_{3-x}Nd_x)ScAl₄O₁₂ лазерного состава / **Т. Ю. Коломиец**, Г. Б. Тельнова, К. А. Колнцев // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума "Новые материалы и технологии", Казань, Россия, 21–25 сентября 2015 года / Том I. – Казань, Россия: ООО "Интерконтакт Наука", 2015. – С. 269-272.
 6. Термомеханические свойства прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната / **Т. Ю. Коломиец** // Физико-химия и технология неорганических материалов : Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 18–21 октября 2016 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 2016. – С. 154-156.
 7. Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., **Коломиец Т.Ю.**, Солнцев К.А. Optical transparent ceramic based on yttrium oxide and yttrium aluminium garnet

- doped by rare earth elements. XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии», 10-14 октября 2011 г. Санкт-Петербург. Россия.
8. **Коломиец Т.Ю.** «Лазерная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната» устный доклад на «VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов», 15-18 ноября 2011г. Москва ИМЕТ РАН
 9. **Коломиец Т.Ю.**, Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Солнцев К.А. Особенности формирования нанопорошков иттрий-алюминиевого граната. III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». г. Москва ИМЕТ РАН, 29 мая – 1 июня 2012 года. Сборник трудов конференции, с. 332-334.
 10. Тельнова Г.Б., **Коломиец Т.Ю.**, Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Солнцев К.А. Закономерности формирования нанопорошков иттрий-алюминиевого граната. 15-th International meeting ORDER, DISORDER AND PROPERTIES OF OXIDES, 7-12 of September. 2012. Rostov-on-Don – Loo, Russia. Сборник трудов, с. 287-290.
 11. **Коломиец Т.Ю.** Исследование методов синтеза нанопорошков иттрий-алюминиевого граната. IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» г. Москва. ИМЕТ РАН. 23-26 октября 2012 года. Сборник трудов, с. 317.
 12. Тельнова Г.Б., Коновалов А.А., Ситников А.И., **Коломиец Т.Ю.**, Солнцев К.А. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия и иттрий алюминиевого граната. VIII-я Международная научно-практическая конференция "Нанотехнологии - производству", 4 - 6 апреля 2012 год, г. Фрязино
 13. G.B. Telnova, A.A. Konovalov, **T.Y. Kolomiets**, K.A. Solntsev. OBTAINING, OPTICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF TRANSPARENT CERAMICS BASED ON Y₂O₃:Yb₂O₃ (Eu₂O₃). 8th Laser Ceramics Symposium. International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. Nizhny Novgorod, Russia, 4-7 December. Abstracts. P. 52.
 14. Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» г. Москва ИМЕТ РАН 3 – 5 июня 2013 года. **Коломиец Т.Ю.** «Синтез наноразмерных порошков иттрий-алюминиевого граната»

15. International Conference FUNCTIONAL MATERIALS-2013 September 29 – October 5, 2013 Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra. **Kolomiets T.Yu.**, Tel'Nova G.B., Konovalov A.A., Solntsev K.A. «Synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders for ceramics applicable for solid-state lasers» Abstracts of International Conference «Functional Materials» ICFM'2013 426
16. XII Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии» 20-23 ноября 2013 г. Куньмин, КНР. A.V. Shokod'ko, **T.Yu. Kolomiets**, L.I. Shvorneva, A.S. Chernyavskii, and K.A. Solntsev «Obtaining a Compact Subgroup of vanadium nitrides using the approach of Oxidating Constructing of Thin-walled Ceramics (OCTC) and investigation of its properties»
17. 9th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications Hotel Rivera Yuseong, Daejeon, Korea. Dec. 2-6, 2013 Tel'Nova G.B., **Kolomiets T.Yu.**, Konovalov A.A., Solntsev K.A. «The Formation of Structure and Optical Spectroscoping Properties of Transparent Ceramics»
18. Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» Москва, 1-4 июня 2015 г. **Коломиец Т.Ю.**, Тельнова Г.Б., Солнцев К.А., Синтез и спекание порошков на основе иттрий-алюминиевого граната лазерного состава $(Y_3-xNd_x)ScAl_4O_{12}$ Сборник материалов с. 308-309.
19. **Коломиец Т.Ю.** Синтез и спекание порошков иттрий-скандий-алюминиевого граната лазерного состава методом соосаждения с использованием воздушно-инжекторного распыления. XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) Москва, ИМЕТ РАН, 13–16 октября 2015 года. Сборник трудов, с. 348–349
20. **Коломиец Т.Ю.**, Тельнова Г.Б., Солнцев К.А. Синтез и спекание нанопорошков лазерного состава $(Y_3-xNd_x)ScAl_4O_{12}$. Труды Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы», Москва, 21–24 ноября 2017 г.
21. **Kolomiets T. Yu.**, Telnova G. B., Soltsev K. A., Synthesis and properties of transparent Nd dopped YAG ceramics modified by scandium oxide. VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 1-5 октября 2018 года, г. Суздаль.

22. **Kolomiets T. Yu.**, Telnova G. B., Soltsev K. A., Co-precipitation and phase transformation upon the synthesis of YAG:Yb monodisperse nanopowders. Четвертый междисциплинарный научный Форум с международным участием «Новые материалы и технологии» 27–30 ноября 2018, г. Москва.
23. **Коломиец Т.Ю.** «Прозрачная керамика на основе ИАГ, легированная иттербием.» XIX Международная научно-практическая конференция Фундаментальные И Прикладные Научные Исследования: Актуальные Вопросы, Достижения И Инновации 15 января 2019 г, г. Пенза , сборник трудов, том 1, 39-42.
24. **Коломиец Т. Ю.** Нанопорошки MgAl₂O₄ шпинели. Синтез и спекание //World Science: Problems And Innovations. – 2019. – С. 122-124.
25. **Коломиец Т.Ю.** «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната лазерного состава модифицированная скандием». XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 10-13 ноября 2020 сборник трудов.94-95 с.
26. **Коломиец Т.Ю.** «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната лазерного состава». Российско-молдавская конференция молодых ученых «Молодая наука» Республика Молдова 30.09-01.10 2020, Кишинев.