

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИОНХ РАН
д.х.н., чл.-корр. РАН
Иванов Владимир Константинович

Подпись

Дата

Печать _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

на диссертационную работу Коломийца Тимофея Юрьевича «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$, полученная карбонатным методом.», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью получения керамических прозрачных материалов со свойствами необходимыми для получения на их основе твердотельных лазеров высокой мощности. В настоящее время в качестве активной среды используют монокристаллы и оптические стекла. Основными недостатками использования для этих задач у монокристалла являются дороговизна производства, ограничение максимального размера и формы, а также трудность введения и ограничение максимальной концентрации легирующих элементов. Люминесцентные стекла, в свою очередь, являются существенно более дешевыми в производстве, однако их механические и термомеханические свойства, а также максимальные концентрации легирующих элементов не позволяют получать на их основе твердотельные лазеры высокой мощности. В свою очередь, керамические материалы, при условии подходящих оптических свойств, могли бы существенно увеличить мощность твердотельных лазеров на их основе.

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: Nd^{3+}) 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 контролируруемыми размерами и

морфологией частиц в растворах ПАВ для получения прозрачной керамики ИАГ:Nd³⁺ без использования помола и спекающих добавок;

- изучение влияния pH и состава среды осаждения, а также времени старения на размерные и морфологические характеристики осадков и синтезированных из них нанопорошков ИАГ:Nd³⁺;

- исследование фазовых превращений в процессе термического разложения синтезированных карбонатных соединений;

- исследование влияния температурно-временных режимов спекания на формирование микроструктуры, соответственно, на конечные физико-механические и опто-спектроскопические свойства прозрачной керамики;

- исследование влияния добавок скандия в систему (Y,Nd)₃ScAl₄O₁₂ на основные закономерности формирования карбонатных порошков и свойства керамического прозрачного материала.

Структура и содержание работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов, списка цитируемой литературы, приложения и содержит: 160 страниц машинописного текста; 81 рисунок; 9 таблиц; 173 литературных источника и одно приложение.

Первая глава посвящена обзору современных тенденций в области создания керамических прозрачных материалов. Здесь приведено устройство твердотельного лазера, подробно описаны свойства иттрий-алюминиевого граната, а также обозначены проблемы, которые возникают на всех этапах синтеза прозрачного керамического материала и способов их решения. В конце литературного обзора, сделаны выводы, на основании которых сформулирована цель и поставлены задачи работы.

Вторая глава содержит подробное описание методики предложенного автором эксперимента, исходных материалов, а также приведен комплекс методов и подходов, использованных автором при исследовании полученных в ходе работы порошков и прозрачного керамического материала на основе иттрий-алюминиевого граната.

В третьей главе приводятся результаты исследований влияния pH, времени «старения», промывки и сушки осадков на формирование монодисперсных наноразмерных карбонатных порошков. Здесь же определяются параметры синтеза этих порошков, приводятся результаты исследований термического разложения полученных осадков, изучены фазовые превращения и эволюция морфологии частиц в процессе термического разложения полученных осадков, определено влияние режимов формования и спекания синтезированных порошков на микроструктуру, механические и оптические свойства полученной керамики.

Научная новизна.

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 высокопрозрачная керамика (светопропускание до 79%) ИАГ:Nd³⁺ с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе до 350 МПа, K_{1C} – 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-Al₂O₃ орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950°C формируется метастабильный нестехиометрический алюминат (Y,Nd)_{1-x}Al_{1+x}O₃ с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с k-Al₂O₃ при температуре 1000-1150°C образуется ИАГ:Nd³⁺.

- установлено, что в результате введения в систему скандия, в интервале температур 850-1000°C образуется метастабильный нестехиометрический кубический алюминат (Y,Nd)_{1+x}Sc_yAl_(1-x-y)O₃ с гранатоподобной структурой, который при температуре 1100–1150°C взаимодействует с k-Al₂O₃ с образованием ИСАГ:Nd³⁺.

3. Получена высокопрозрачная (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°C, составляет 8.5×10⁻⁶К⁻¹.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается значительным объемом научно-технической литературы представленным и критически оцененным автором, высоким теоретическим, экспериментальным и аналитическим уровнем на котором были проведены исследования при выполнении поставленных задач при достижении цели работы.

Практическая значимость работы определяется разработанным методом создания прозрачных керамических материалов на основе ИАГ состава с высокими эксплуатационными свойствами для применения в качестве активной среды твердотельных лазеров либо высокотемпературных оптических окон, что подтверждено актом внедрения ООО «Аврора Бореалис».

Достоверность и апробация результатов. Использование автором современных методов исследований и грамотной интерпретацией полученных результатов не оставляет сомнений в их достоверности.

Соответствие диссертации паспорту специальности. По специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов диссертация полностью соответствует паспорту данной научной специальности в п.п. 1 и 2.

Общая оценка, вопросы и замечания Представленная на отзыв диссертационная работа оставляет положительное и благоприятное впечатление, тем не менее при прочтении появились вопросы и замечания:

1. В диссертации приводятся обозначения для состава ИАГ: $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Следовало бы придерживаться одной из выбранных формул, либо разъяснить в тексте, в чем различие между ними.

2. Как учитывались потери на отражение при исследовании светопропускания синтезированной автором прозрачной керамики?

3. Чем обусловлен выбор режима термоудара от 420 до 20°C?

4. Автор утверждает, что модифицирование керамики скандием приводит к повышению ее механических свойств. Однако известно, что, модифицированная скандием керамика, синтезированная из хлоридов, действительно показывает более высокие значения механических свойств, но эти значения сопоставимы с лучшими результатами не модифицированной керамики, синтезированной из нитратов. - Почему эксперимент с добавлением скандия был сделан не по режимам, обеспечивающим максимальные значения прочностных характеристик без добавления скандия?

5. Проводились ли исследования термостойкости керамики, модифицированной скандием?

Сделанные замечания являются частными и не влияют на общую положительную оценку работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По актуальности, новизне и научно-техническому уровню выполненных исследований, а также практической значимости диссертационная работа Коломийца Тимофея Юрьевича «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y,Nd})_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$, полученная карбонатным методом.», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов полностью соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции), а её автор Коломиец Тимофей Юрьевич заслуживает присуждения искомой степени.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании секции «Неорганическое материаловедение» Ученого совета ИОНХ РАН (протокол №6 от 23.11.2023).

Отзыв ведущей организации подготовил: Фомичев Сергей Викторович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН). Почтовый адрес: Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д.31. Телефоны: раб. 8(495) 775-65-85, доб. 3-38; моб. +7(916) 685-14-36; E-mail: fomichev@igic.ras.ru; fomichevsv@yandex.ru.

Фомичев С.В. _____

Подпись: _____

Дата _____

