

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту монокристалів Національної академії
наук України,

доктору технічних наук,

Безкровній Ользі Миколаївні

РЕЦЕНЗІЯ

кандидата хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника
Інституту монокристалів Національної академії наук України

Вовка Олега Михайловича

на дисертаційну роботу

Балабанова Антона Едуардовича

«Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ » подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту монокристалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за Спеціальністю – 132 Матеріалознавство галузі знань – 13 Механічна інженерія

Актуальність обраної теми дисертації

Матеріали з високою прозорістю для електромагнітного випромінювання в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні, яким також притаманна висока термомеханічна стійкість, викликають підвищений інтерес для використання в інфрачервоній оптиці, що здатна працювати в екстремальних умовах із збереженням технічних характеристик. Оксиди рідкісноземельних металів та оксидні системи на їх основі широко досліджуються в якості таких матеріалів. Серед них слід виділити систему $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, яка складається з двох тугоплавких оксидів з кристалічною структурою кубічної сингонії. Зважаючи, на високі температури плавлення цих оксидів і навіть їхньої евтектичної суміші ($T_{\text{свт}} = 2110\text{ }^\circ\text{C}$) є доволі проблематичним вирощування монокристалів цих оксидів. Тому значні зусилля науково-технічної спільноти зараз спрямовані на розробку методів одержання керамічних матеріалів на їхній основі, які б задовольняли вимогам щодо інфрачервоної оптики. Без сумніву розробка таких методів вимагає встановлення механізмів формування і оптимізації процесів одержання кераміки. А також, та освоєння нових методів і пропонування нетрадиційних підходів для досягнення бажаних характеристик матеріалів, що розробляються.

З огляду на вищезгадане, тематика роботи, що рецензується видається актуальною. Актуальність роботи також підтверджується тематикою Інституту монокристалів НАН України, в науково -дослідними проектами рамках яких виконувалась ця робота. А саме, «Фізико-технологічні основи створення керамічних нанокompозитів $MgO-RE_2O_3$ (RE: Y, La, Lu) класу IRTRAN для середнього ІЧ-діапазону» (2018–2019 р.р № держреєстрації 0118U000327); проєкт НФДУ «Новітні та традиційні ІЧ-прозорі кераміки складної архітектури для екстремальних умов експлуатації», конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2020-2023 р.р. № держреєстрації 0123U102633); CERIC-ERIC European Consortium Program supported by the European Union (2019) “Structural and compositional homogeneity of transparent composite nanoceramics on micro- and nano-scale” Project No. 20192029.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Мета роботи, яка полягала у визначенні особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі $MgO-Y_2O_3$ та впливу структурно-морфологічних характеристик нанопорошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки, сформульована чітко і відповідає актуальності тематики роботи.

Основні задачі, які необхідно вирішити для досягнення мети, структуровані відповідно до етапів дослідження і розробки керамічних матеріалів для оптичних застосувань і об'єднані в три групи:

1. Встановлення впливу структурно-морфологічних властивостей нанопорошків та температурних меж їх морфологічної стійкості на мікроструктуру та оптичні властивості керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$.
2. Визначення впливу домішок – модифікаторів спікання – на процеси дифузійного масопереносу, а також структурно-фазовий стан та оптичні властивості керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$.
3. Встановлення закономірностей отримання ІЧ-прозорих керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$ методами реакційного та іскрового спікання, відповідно.

Об'єкт дослідження, що визначається як процеси синтезу ІЧ-прозорої кераміки в системі $MgO-Y_2O_3$, її оптичні властивості та механічні характеристики; предмет дослідження, що включає структурно-фазовий стан, морфологію, оптичні властивості та функціональні характеристики оптичних керамік в системі $MgO-Y_2O_3$; а також методи дослідження, що були застосовані при виконанні в дисертаційної роботи, дозволили дисертанту всесторонньо розглянути та дослідити поставлені задачі і досягти поставленої мети.

Структура роботи містить традиційні і необхідні розділи для дисертацій на здобуття звання доктора філософії і складається зі Вступу, шести Розділів, Основних результатів та висновків, Списку використаних джерел і Додатку.

У вступі автор приводить актуальність роботи, зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, формулює мету роботи та основні задачі. визначає об'єкт дослідження, предмет дослідження та методи дослідження. Також у вступі надані: наукова новизна отриманих результатів, особистий внесок здобувача у виконання роботи, публікації у співавторстві з дисертантом, структура та обсяг дисертації.

Перший розділ присвячений літературному огляду в якому розглянуті фізико-хімічні основи отримання ІЧ-прозорих матеріалів. Особлива увага приділялась наступним питанням

- ІЧ-прозорі матеріали в системі Y_2O_3-MgO
- Особливості отримання нанопорошків в системі Y_2O_3-MgO для виготовлення оптичної кераміки
- Метод високоенергетичного помелу для отримання нанопорошків Y_2O_3
- Саморозповсюджуваний високотемпературний синтез високодисперсних порошків Y_2O_3-MgO
- Наукові основи отримання оптичної кераміки системи Y_2O_3-MgO методом консолідації нанопорошків
- Методи отримання оптичної кераміки Y_2O_3
- Отримання кераміки методом іскрового спікання
- Використання домішок, модифікаторів спікання у методах отримання ІЧ-прозорих матеріалів.

Розгляд цих питань показав місце та роль проведених досліджень серед вже існуючих, дозволив автору виявити ще не достатньо вирішені проблеми, які полягали структурному дизайні оксидних нанопорошків, оптимізації методів консолідації за допомогою домішок, що сприяють спіканню, а також визначенню структурних особливостей та фізичних властивостей кераміки.

В цьому розділі автор ще раз підкреслює, що актуальність роботи полягає у розвитку фізико-технологічних основ синтезу, визначенні особливостей процесів консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків системи Y_2O_3-MgO , а також розробці принципів керування мікроструктурою та оптичними властивостями кераміки в середньому ІЧ діапазоні.

Другий розділ присвячений опису експериментальних методів і методик, що застосовувались у роботі. А саме,

- синтез порошкового прекурсорю Y_2O_3 методом високоенергетичного помелу,
- синтез порошкових прекурсорів Y_2O_3-MgO методом гліцин-нітратного синтезу,
- методика відпалу порошкових прекурсорів Y_2O_3, Y_2O_3-MgO ,
- методи компактування і дослідження сумішей нанопорошків Y_2O_3 ,
- консолідація порошків Y_2O_3 методом реакційного спікання

- консолідація порошків Y_2O_3 - MgO методом іскрового плазмового синтезу
- метод вимірювання мікротвердості
- метод дослідження оптичних характеристик кераміки

Всі методи і методики описані в обсязі, що достатній для розуміння як виконувались дослідження. Результати одержані за допомогою цих методів викликають довіру.

Третій розділ присвячений дослідженню отримання, еволюції фазового складу, структури і властивостей нанопорошків Y_2O_3 . В ньому розглянуто результати дослідження двох напрямків: 1) Дослідження впливу структурно-морфологічних властивостей вихідних порошків Y_2O_3 на активність порошкових сумішей до спікання, та 2) встановлення впливу особливостей формування твердих розчинів заміщення порошків модельного складу Y_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 .

В четвертому розділі розглядаються результати отримання та властивості кераміки Y_2O_3 , які були отримані при: 1) дослідженні еволюції мезоструктури порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$ в залежності від умов попередньої термообробки, 2) оптимізації режимів синтезу кераміки $(Y_{0.93}Yb_{0.05}La_{0.005}Zr_{0.015})_2O_3$, 3) особливості впливу легуючих домішок кераміки Y_2O_3 .

У п'ятому розділі було проведено визначення фізико-хімічних умов формування аморфних прекурсорів та нанопорошків в системі MgO - Y_2O_3 . Встановлена еволюція морфології наночастинок MgO - Y_2O_3 в процесі термічної обробки.

Шостий розділ присвячений отриманню та встановленню властивостей композитної нанокераміки кераміки MgO - Y_2O_3 . А саме, визначенню 1) впливу температури синтезу на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості композитної нанокераміки MgO - Y_2O_3 , 2) визначенню впливу домішки Ho^{3+} на мікроструктуру та оптичні властивості керамічних нанокompозитів MgO - Y_2O_3

Висновки викладені в восьми пунктах, які повністю відображають результати роботи.

Ступінь обґрунтованості та достовірності одержаних результатів і сформульованих висновків не викликає сумніву.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Всі приведені в дисертаційній роботі результати опубліковані в спеціалізованих наукових виданнях, а саме, 11 наукових працях; із них 5 статей у міжнародних фахових наукових журналах першого та другого кuartилію, і 1 у фаховому науковому журналі з кuartилем три, та 5 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та українських наукових конференцій.

Слід відзначити високу цитуємість двох робіт:

32 цитати в SCOPUS

N.A. Safronova, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorska, **A.E. Balabanov**, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, R. Brodskii, V.N. Baumer, D.Yu. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, Jiang Li, Influence of sintering temperature on structural and optical properties of Y₂O₃–MgO composite SPS ceramics, *Ceramics International* 46 (2020) 6537–6543.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>. Q1.

39 цитат в SCOPUS

4. R.P. Yavetskiy, **A.E. Balabanov**, S.V. Parkhomenko, O.S. Kryzhanovska, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, Jiang Li, Nan Jiang, L. Gheorghe, M. Enculescu, Effect of starting materials and sintering temperature on microstructure and optical properties of Y₂O₃:Yb₃₊ 5 at.% transparent ceramics, *Journal of Advanced Ceramics* 10 (2020) 49–61.

<https://doi.org/10.1007/s40145-020-0416-3>. Q2.

Значимість дослідження для науки і практики.

Рецензент повністю підтримує і згідний з заявленими науковою новизною і практичним значенням отриманих результатів, які полягають в наступному.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення Y₂O₃:La³⁺. Показано, що повне розчинення гексагонального La₂O₃ в кубічному Y₂O₃ оксиді ітрію відбувається нижче 1500°C за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування кераміки Y₂O₃:La³⁺ при спіканні.
2. Показано, що відпал компактів Y₂O₃ доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує 1,3. Компакти, відпалені при T=800°C, демонструють оптимальну мезоструктуру та ефективність ущільнення. Підвищення температури відпалу до 900-1000°C супроводжується усадкою та знижує вільну енергію порошкової системи, що призводить до формування пористої кераміки.
3. Показано, що комплексна домішка La³⁺+Zr⁴⁺ ефективно пригнічує рухливість границь зерен кераміки Y₂O₃ та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж. В результаті оптимізації температурно-часового маршруту спікання, отримано кераміки з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).
4. Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% MgO–Y₂O₃ методом іскрового спікання, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль.

Лінійне оптичне пропускання композиту 68% при $\lambda=5$ мкм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.

5. Встановлено, що легування іонами Ho^{3+} активізує дифузійний масоперенос при отриманні кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів. Це призводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Реалізовано комплексний підхід до синтезу оксиду ітрію, як ІЧ-прозорого матеріалу для вікон технологічних апаратів на всіх етапах маршруту отримання кераміки. Одержані напрацювання знайдуть використання при розробці оптичних матеріалів для екстремальних умов експлуатації, в тому числі для спеціальних застосувань.

2. Оптимізовано технологічні режими формування композитних нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ методом гліцин-нітратного синтезу та наступного відпалу аморфної фази-попередника. Визначено режими отримання двофазних низькоагломерованих порошків із середнім розміром частинок близько 40 нм, що задовольняють умовам, які висуваються для синтезу оптичної кераміки.

3. Визначено оптимальну концентрацію домішки іонів Ho^{3+} (3 ат.%), що сприяє спіканню композитної кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, що дозволило отримати на 7% вищу оптичну прозорість легованої кераміки у практично-значущому ІЧ-діапазоні довжин хвиль 3-5 мкм у порівнянні із нелегованою. Отримані результати використовуються при виконанні конкурсної наукової тематики Інституту монокристалів НАН України.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. При визначенні розчинності оксиду лантану в оксиду ітрію не вказана концентрація оксиду лантану.
2. Формулювання розчинення оксиду лантану за участі проміжних фаз не коректне, краще з утворенням проміжних фаз.
3. Вживання терміну «прожарювання» не коректне, краще «відпал».
4. При розгляді оптичних властивостей композитної кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$, на думку рецензента, більший вплив має розсіювання за рахунок різних індексів заломлення, а не присутність пор.

світла на міжфазних межах є мінімальним.

5. Питанню щодо того, що легування іонами Ho^{3+} активізує дифузійний масоперенос при отриманні кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів слід було приділити більше уваги.
6. Автор стверджує що кераміка Y_2O_3 одержувалась за допомогою реакційного спікання. Необхідно вказати, яка твердофазна реакція при цьому відбувалася.
7. Зауваження щодо співробітництва і співавторства з представниками росії.
8. Слід відзначити, що в тексті багато орфографічних помилок і жаргонних висловів, як наприклад, ітрієва кераміка, замість кераміка оксиду ітрію.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

У дисертації та наукових публікаціях Балабанова Антона Едуардовича відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Балабанова Антона Едуардовича «Процеси синтезу та властивості ПЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ » повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Балабанов Антон Едуардович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Рецензент:



Олег Вовк