

Голові разової спеціалізованої вченої
ради Інституту монокристалів НАН
України, доктору технічних наук,
старшій науковій співробітниці
Інституту монокристалів НАН України
Безкровній Ользі Миколаївні

ВІДГУК

Офіційного опонента, заступника завідувача відділу Технології вирощування
монокристалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,
кандидата технічних наук, старшого дослідника

Герасимова Ярослава Віталійовича

на дисертацію Чорноморець Дарії Григорівни

**«Процеси формування мікроструктури, фазового складу та оптичних
властивостей ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 »,**

подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту
монокристалів Національної академії наук України на здобуття наукового
ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» з галузі
знань 13 «Механічна інженерія».

Актуальність обраної теми дисертації

Вимоги до пристроїв чи технологічного оснащення, що висувають нові сфери застосування, вимагають від матеріалознавців пошуку нових кристалічних матеріалів чи методів їх створення. Оптичні оксидні матеріали з екстремальними температурами плавлення, як, наприклад, кристали рідкісноземельних елементів, приваблюють увагу завдяки своїм властивостям: щільності, термостабільності, теплопровідності, оптичним та сцинтиляційним характеристикам тощо. Традиційні методи створення об'ємних оксидних монокристалів, такі, як розплавні методи вирощування, не завжди можуть бути застосовані у випадку високої температури плавлення сполуки, що пов'язане з неможливістю вибору чи використання конструкційних матеріалів кристалізаційного вузла за надвисоких температур чи досягнення рідкої фази при застосуванні традиційних методів нагріву. Кристали оксиду ітрію мають привабливість для багатьох сфер застосування, але їх використання стримується складністю виробництва і його вартістю. Створення оптичної кераміки на основі оксиду ітрію є альтернативним і, можливо, єдиним на даний момент шляхом до отримання об'ємних оптичних елементів високої якості. Звертаючись до вищезазначеного, стає очевидним важливість та актуальність робіт по створенню і удосконаленню методів формування прозорої кераміки на основі оксиду ітрію. Для вирішення цієї комплексної проблеми Черноморець Дарія Григорівна визначила відомі методи синтезу такі, як метод холодного ізостатичного пресування з подальшим вакуумним спіканням при температурах значно нижчих за температуру плавлення оксида ітрію, метод шлікерного лиття та 3D друк. Для кожного з цих методів було оптимізовано технологічні параметри, підібрані допанти, активатори росту зерен, пасти для 3D друку тощо. Отримані під час виконання дисертаційної роботи результати є поштовхом до створення технології виробництва прозорої кераміки не тільки на основі оксиду ітрію, а й на основі інших рідкісноземельних елементів.

Загальна характеристика роботи

Обсяг дисертаційної роботи становить 149 сторінок та складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 123 найменування, 3 додатки, 58 рисунків, 5 таблиць.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведено літературний огляд за темою дисертації. Надається загальна інформація про застосування оксиду ітрію та його основні властивості. Наводяться переваги методів створення полікристалічних зразків над методами створення монокристалів. Також детально описуються методи та принципи створення оптичної кераміки з детальним наданням опису проблем, що виникають під час її формування.

У **другому розділі** представлені методи експериментальних досліджень, що було проведено під час виконання дисертаційної роботи. Серед них метод синтезу вихідних порошків та методи їх характеристики, а саме — метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) надвисокої роздільної здатності, метод Брунауера-Еммета-Теллера, метод динамічного розсіювання світла (DLS). Наводиться детальна інформація щодо методів компактування нанопорошків та методів характеристики оптичної кераміки, що включають: метод скануючої електронної мікроскопії, метод відбиття від поверхні дзеркально полірованих зразків, метод індентування за допомогою твердоміра за Віккерсом, метод дослідження оптичного пропускання.

У **третьому розділі** представлені дослідження умов синтезу та властивостей нанопорошків. Визначено оптимальні параметри нанопорошків, що пройшли попередню підготовку, від різних комерційних виробників для створення прозорої кераміки високої якості, що підтверджено оптичними характеристиками керамічного зразка.

Четвертий розділ присвячений умовам формування та властивостям оптичної кераміки оксиду ітрію. Визначається вплив концентрації домішки оксиду цирконію на мікроструктуру матеріалу, його фазовий склад, оптичні

та механічні властивості. Встановлена оптимальна концентрація домішки ZrO_2 для забезпечення найліпшого оптичного пропускання світла.

До п'ятого розділу увійшли дослідження, що спрямовані на розробку технологічних підходів для отримання оптичної кераміки складної геометрії методами шлікерного лиття та за допомогою 3D друку.

Значимість дослідження для науки

Наукова новизна отриманих результатів не викликає сумнівів і базується на ґрунтовних та детальних дослідженнях умов синтезу оптичної кераміки оксиду ітрію різними методами, впливу спікаючої добавки оксиду цирконію на формування кераміки та її властивості, а саме:

1. Вперше синтезовано високолеговану ІЧ-прозору кераміку $Y_2O_3:Zr$ (3-15 мол.%) за відносно низької температури реакційного спікання $T=1735^\circ C$. Значення оптичного пропускання кераміки товщиною 2 мм складає $\sim 80\%$ на довжині хвилі 5 мкм та практично не змінюється при варіюванні концентрації ZrO_2 . Це пов'язано з високою активністю до спікання синтезованих нанопорошків, стабілізацією середнього розміру зерен кераміки на рівні 6-8 мкм, а також наявністю високорозвиненої підсистеми міжзеренних границь.
2. Встановлено, що параметр ґратки монофазного твердого розчину заміщення $Y_2O_3:Zr$ (0-15 мол.%) знижується з концентрацією легуючої домішки внаслідок формування точкових дефектів, що компенсуються вакансіями ітрію. Локальні відхилення від правила Вегарда можуть бути пов'язані з одночасним утворенням дефектів заміщення, що характеризуються підвищенням або зменшенням питомого об'єму.
3. Досліджено вплив концентрації ZrO_2 на структурні та механічні властивості прозорої кераміки $Y_2O_3:Zr$. Встановлено, що підвищення концентрації ZrO_2 суттєво не впливає на структурно-фазовий стан кераміки, проте сприяє збільшенню значень мікротвердості від 8,3 до 10,3 ГПа для

кераміки Y_2O_3 , допованої 3 мол.% ZrO_2 та 15 мол.%, відповідно. Допування оксиду ітрію ZrO_2 призводить до виникнення деформації кристалічної ґратки, яка перешкоджає пластичній течії в об'ємі зерна.

4. Встановлено оптимальний склад водних шлікерів для формування ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 складної геометрії методом шлікерного лиття з використанням нанорозмірних порошків (1,5 мас.% Dolapix CE64, 30 мас.% твердої речовини), що забезпечує оптимальне електростеричне відштовхування частинок внаслідок вільного розтягнення поліелектролітичних ланцюгів. Як наслідок, шлікери даного складу проявляють властивості ньютонівської рідини.

5. Вперше методом 3D друку водних суспензій нанопорошку з наступним вакуумним спіканням отримано ІЧ-прозору кераміку Y_2O_3 ($T=43\%$ при 3-5 мкм). Встановлено оптимальний склад пасти для друку, який становить 78/1,5/8/5 мас.% твердої речовини, Dolapix CE64, Pluronic F127 та етиленгліколю, відповідно. Пасти даного складу характеризуються псевдопластичною поведінкою, високою в'язкістю та в'язкопружними властивостями з $G' > G''$, що уможливлює їхню здатність до друку.

Практичне значення отриманих результатів

Значення практичних результатів, отриманих під час виконання дисертаційної роботи, важко переоцінити, оскільки вони є основою технології створення прозорої кераміки на основі оксиду ітрію, що в подальшому може бути розроблена. Серед практичних результатів найвагомішими є наступні:

1. Визначено режими отримання порошків оксиду ітрію в розмірно-обмеженому стані методом високоенергетичного помелу. Отримані порошки характеризуються мономодальним розподілом частинок за розмірами, середнім розміром агломератів $d_{50}=480$ нм та питомою площею поверхні

21,3 м²/г, що задовольняє вимогам, які висуваються для синтезу оптичної кераміки.

2. Встановлено оптимальну концентрацію домішки ZrO₂ (15 мол.%), що дозволяє отримувати прозору кераміку Y₂O₃ методом реакційного вакуумного спікання за низької температури (1735°C). Оптичне пропускання отриманої кераміки складає 80,4% ($\lambda=1319$ нм), а мікротвердість за Вікерсом – 10,3 ГПа.

3. Визначено оптимальний склад пасти для отримання ІЧ-прозорої кераміки Y₂O₃ методом 3D друку (78/1,5/8/5 мас.% твердої речовини, Dolapix CE64, Pluronic F127 та етиленгліколю), що сприяє досягненню здатності до друку

Практична значимість отриманих результатів підтверджується актом випробування кераміки Y₂O₃ в інституті CNR-ISSMC, а також актом використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації

- в розділі 2 на сторінці 54 та 55 дисертаційної роботи наводяться дані по чистоті вихідних оксидів різних виробників для синтезу прозорої кераміки на основі оксиду ітрію. Чистота оксиду ітрію становить 99,99 %, а чистота домішки ZrO₂, що покращує синтез і додається до вихідної сировини у межах до 15 ат. %, становить 99,9 %, а у випадку методу шлікерного лиття 99+ %. Чи не є оксид цирконію в такому випадку джерелом додаткового забруднення?

- в розділі 2 на сторінці 57, де описаний процес гомогенізації суміші для 3D друку, вказано, що процес протікає в планетарному міксері при швидкості обертання від 900 об./хв. до 1200 об./хв. Чи не відбувається у випадку таких значень швидкості обертання розділення суміші на компоненти?

- в розділі 2 на сторінці 59, де описаний процес консолідації порошків оксиду ітрію, вказано, що процес охолодження компактів після реакційного вакуумного спікання був неконтрольованим. А на сторінці 62 розділу 3 зазначено, що «для запобігання утворення пор процес синтезу прозорої кераміки має суворо контролюватися». Чи не призводить процес неконтрольованого охолодження до утворення тріщин чи інших дефектів?
- в розділі 4 на сторінці 92 вказано, що оксид цирконію вносить незначні мікронапруження та деформації в кристалічну ґратку, що перешкоджають розповсюдженню дислокацій всередині зерна. Чи не спостерігалася здатність до розтріскування кераміки зі збільшенням концентрації оксиду цирконію?
- на сторінці 17 та 32 в тексті зустрічається помилка в назві групи хімічних елементів, а саме рідкоземельні замість рідкісноземельні.

Зазначені зауваження ніяк не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Робота виконана на дуже високому рівні. Результати повністю відповідають меті та завданням. Актуальність та практичне значення дисертації не викликають ніякого сумніву. Дисертаційна робота Черноморець Д.Г. відповідає вимогам для присудження ступеня доктора філософії.

Відсутність порушень академічної доброчесності

У дисертації та наукових публікаціях Черноморець Д.Г. відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертаційна робота Черноморець Д.Г. «Процеси формування мікроструктури, фазового складу та оптичних властивостей ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_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, Черноморець Дарія Григорівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі 13 Механічна інженерія.

Опонент:



Ярослав ГЕРАСИМОВ

Підпис засвідчую

Головний інженер

ІСМА НАН України:



Сергій КОВАЛЬЧУК