

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



На правах рукописи

ПАЙГИН ВЛАДИМИР ДЕНИСОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
И ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н. Хасанов О.Л.

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.	15
1.1. Составы и свойства оптически прозрачных керамических материалов....	19
1.1.1. Физико-химические свойства иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ).....	19
1.1.2. Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ).....	24
1.1.3. Физико-химические свойства иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	26
1.2. Современные технологии изготовления оптически прозрачных керамических материалов	28
1.2.1 Технология изготовления керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	31
1.2.2 Технология изготовления керамики на основе алюмомагниевого шпинели	36
1.2.3 Технология изготовления керамики на основе иттрий-алюминиевого граната.....	40
1.3 Постановка цели и задач исследований.....	45
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	49
2.1 Характеристика исходных материалов.....	51
2.1.1. Нанодисперсный иттрий-стабилизированный диоксид циркония TZ-10YS.....	51
2.1.2. Нанодисперсная алюмомагниевого шпинель S30CR.....	53
2.1.3. Микродисперсный прекурсор иттрий-алюминиевого граната	54
2.1.4. Микродисперсные оксиды редкоземельных элементов	56
2.2. Методы исследования и методики определения свойств	57

2.2.1 Гранулометрический анализ.....	57
2.2.2. Анализ удельной поверхности	57
2.2.3. Рентгенофазовый анализ	58
2.2.4. Анализ морфологии и элементного состава	59
2.2.5. Определение реологических свойств.....	60
2.2.6. Дилатометрический анализ.....	61
2.2.7. Определение плотности образцов	62
2.2.8. Определение физико-механических и оптических свойств образцов	63
2.3. Методы изготовления оптически прозрачных керамических материалов ...	64
2.3.1. Компактирование исходных порошков.....	64
2.3.2. Свободное спекание образцов.....	65
2.3.3. Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС).....	66
2.4. Методология диссертационного исследования	68
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ КОНСОЛИДАЦИИ	70
3.1. Исследование параметров компактирования дисперсных компонентов для изготовления оптически прозрачных керамических материалов	70
3.2. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при традиционном спекании светопропускающей керамики.....	74
3.3. Спекание светопропускающей керамики.....	77
3.3.1. Светопропускающая керамика на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	78
3.3.2. Светопропускающая керамика на основе алюмомагниево-шпинели. .	81
3.3.3. Светопропускающая керамика на основе иттрий-алюминиевого граната.....	82
Выводы по главе 3.....	85
4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ. .	87
4.1. Исследование реологических свойств порошков оксидных соединений в процессе электроимпульсного плазменного спекания	87

4.2. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония.....	91
4.2.1 Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру, физико-механические и оптические свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	95
4.2.2. Термический отжиг прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	103
4.2.3. Влияние активатора оксида европия на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	107
4.3. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели.	112
4.3.1. Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру, физико-механические и оптические свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели.....	114
4.3.2. Влияние активатора оксида церия на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели	120
4.3.3. Влияние активатора оксида тербия на микроструктуру свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели	124
4.4. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната	128
4.5. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при электроимпульсном плазменном спекании прозрачной керамики.....	134
4.5.1. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	137
4.5.2. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе алюмомагниевого шпинели.....	141
4.5.3. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе иттрий-алюминиевого граната	146
Выводы по главе 4.....	149

5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛЛЕКТОРНОЙ СХЕМЫ ПРЕССОВАНИЯ.....	152
5.1 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония	154
5.2 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели	159
5.3 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием	164
Выводы по главе 5.....	168
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	169
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	176
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	177
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ПРОТОКОЛЫ РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ	201

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Поликристаллические оптически прозрачные керамические материалы (ОПКМ) являются эффективной альтернативой монокристаллическим прозрачным материалам и стеклам. ОПКМ обладают уникальным сочетанием теплофизических, физико-механических и оптических свойств. Приемлемая теплопроводность, высокая прочность, термическая, абразивная и химическая стойкость в широком диапазоне температур, пропускание электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн при относительно низкой себестоимости материалов делают оптически прозрачную керамику востребованной в лазерной технике; в оптоэлектронике и светотехнике, в аэрокосмической, оборонной промышленности, в атомной, ускорительной и медицинской технике. Изготовление ОПКМ традиционными методами без использования пластифицирующих и спекающих добавок весьма проблематично. Их использование может привести к нежелательным последствиям - изменению исходного фазового состава, структуры и загрязнению материала в процессе технологических операций. Высокая продолжительность процесса спекания (десятки и сотни часов), вне зависимости от дисперсности исходного порошка, приводит к росту зёрен и не позволяет реализовать потенциал субмикронной структуры зёрен. Перечисленные факторы затрудняют или делают невозможным обеспечение современных высоких требований к качеству, то есть к комплексу оптических, физико-механических и теплофизических свойств, необходимых для эффективной эксплуатации изделий разнообразных форм из ОПКМ для различных применений. Обеспечить современные требования к качеству ОПКМ можно используя метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), который позволяет без использования спекающих добавок получать качественные оптические изделия с высокими эксплуатационными свойствами и субмикронным размером зерна. Поэтому научные исследования по разработке технологий изготовления ОПКМ на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната с применением метода ЭИПС является актуальным.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта РНФ № 17-13-01233 «Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниевого шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками»; проекта РФФИ № 16-08-00831 «Разработка и изготовление изделий прозрачной керамики с высоким фактором формы рациональными методами прессования, совмещенными с ИПС»; проекта РФФИ № 18-03-00238 «Исследование процессов синтеза, спектрально-люминесцентных и физико-механических свойств люминесцентной керамики на основе люминофоров»; университетских конкурсов перспективных исследовательских проектов в рамках программы повышения конкурентоспособности ТПУ: «Разработка инновационного ресурсоэффективного исследовательского блочно-модульного тепличного полигона с применением цифровых технологий и робототехники, в том числе для использования в условиях Арктики» (2018 г.); «Исследование свойств и оптимизация процессов синтеза оптической люминесцентной YSZ керамики, активированной ионами Eu^{3+} , изготавливаемой методами SPS и спекания после ультразвукового прессования» (2020 г.). Работа поддержана стипендией правительства Российской Федерации в 2019 году и стипендией президента Российской Федерации (2021-2023 гг.).

Степень разработанности темы диссертационного исследования.

Значительный вклад в развитие технологии прозрачной керамики внесли Лукин Е.С., Осипов В.В., Гаранин С.Г., Frage N., Zhang H., Ikesue A. И др. Накоплен большой экспериментальный опыт по влиянию параметров консолидации на свойства и структуру прозрачной керамики на основе оксида алюминия и иттрий-алюминиевого граната с применением традиционного спекания и горячего прессования. Активно исследуется зарубежными и отечественными учеными получение прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели. Опубликованные работы посвящены проблемам спекания прозрачных керамических материалов. Релевантных публикаций, посвященных повышению эффективности электроимпульсного плазменного спекания ОПКМ путём

совмещения с рациональными приёмами уплотнения материала не обнаружено. До настоящего времени не разработана единая комплексная система оценки влияния различных параметров ЭИПС на эффективность спекания (процесс уплотнения) и эксплуатационные свойства (структурные, механические и оптические) оптически прозрачных керамических материалов.

Объект исследования – субмикронные и наноразмерные порошки оксидов с кубической кристаллической структурой: иттрий-стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, YSZ), алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$), прекурсор иттрий-алюминиевого граната, активированного церием ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$, YAG:Ce) и оптически прозрачные керамические материалы на их основе.

Предмет исследования – процессы консолидации и формирования структуры оптически прозрачных керамических материалов на основе субмикронных и наноразмерных порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

Цель работы. Разработка составов и технологии оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Характеризация порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната по фазовому составу, дисперсности и морфологии для использования метода электроимпульсного плазменного спекания.

2. Исследование процессов термической и компрессионной консолидации субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната, определение условий и технологических режимов формирования образцов керамики с высокой плотностью.

3. Исследование фазового состава, морфологической и кристаллической структуры, оптических и физико-механических свойств оптически прозрачных

керамических материалов, изготовленных в различных технологических режимах электроимпульсного плазменного спекания.

4. Установление зависимостей структурных, оптических и физико-механических свойств исследуемых керамических материалов от технологических режимов электроимпульсного плазменного спекания и последующей термической обработки.

5. Разработка практических рекомендаций по эффективному применению коллекторной схемы прессования изделий при электроимпульсном плазменном спекании, обеспечивающих оптическую прозрачность изделий с повышенным фактором формы.

6. Практическая реализация технологии электроимпульсного плазменного спекания для изготовления оптических прозрачных материалов из субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что электроимпульсное плазменное спекание субмикронных и микродисперсных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната обеспечивает формирование прозрачной керамики с относительной плотностью до 99,8 %, светопропусканием до 70 % на длине волны 600 нм и микротвердостью до 18,52 ГПа.

2. Установлено, что термический отжиг в диапазоне температур от 700 °С до 1300 °С продолжительностью от 4 до 24 часов позволяет варьировать в широком диапазоне оптические и механические характеристики прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония.

3. Установлено, что постоянные коэффициенты аппроксимации уравнения показателя ослабления для рассеивающих сред на заданной (опорной) длине волны (λ_0) могут выступать количественными критериями объективной оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания: максимальные значения этих коэффициентов характеризуют керамику с лучшими оптическими

свойствами; их произведение ($k \cdot h_{0,1}$) является комплексным критерием качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр пропускания керамики

4. Установлено, что для сохранения приемлемого сочетания оптических и механических характеристик оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели концентрация добавки микродисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов (CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7) не должна превышать 0,1 мас. %.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в получении новых данных, дополняющих фундаментальные и прикладные знания о процессах интенсивной консолидации субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната методом электроимпульсного плазменного спекания и термического отжига для получения оптически прозрачных керамических материалов, обладающих комплексом наилучших оптических и физико-механических свойств.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Предложена конструкция коллекторной графитовой пресс-формы и разработаны практические рекомендации её применения в процессе электроимпульсного плазменного спекания для изготовления оптически прозрачных керамических материалов с повышенным фактором формы.

2. Для получения оптически прозрачных керамических материалов с комплексом наилучших свойств разработаны оптимальные технологические режимы консолидации методом электроимпульсного плазменного спекания: для иттрий стабилизированного диоксида циркония достигнуты относительная плотность 99,8 % и светопропускание 54 % на длине волны 600 нм при толщине образцов 1 мм; для алюмомагниевого шпинели – относительная плотность 98,9 % и светопропускание 70 % на длине волны 600 нм при толщине образцов 2 мм; для иттрий-алюминиевого граната – относительная плотность 98,8 % и 41,5 % на длине волны 600 нм при толщине образцов 1 мм.

3. Для изменения концентрации кислородных вакансий в структуре оптически прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония после электроимпульсного плазменного спекания найдены режимы термического отжига в кислородсодержащей атмосфере, обеспечивающие оптимальное сочетание оптических и физико-механических свойств.

4. Разработаны оптимальные технологические режимы одноосного сухого прессования и последующего спекания светопропускающих керамик на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели с относительной плотностью выше 96,6 %.

5. Разработаны оптимальные технологические режимы изготовления светопропускающей люминесцентной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием для применения в качестве твердотельных источниках света.

Методология диссертационной работы основана на рабочей гипотезе, что для достижения комплекса наилучших оптических и физико-механических свойств оптически прозрачных керамических материалов следует применять высокочистые наноразмерные и субмикронные порошки (иттрий-стабилизированный диоксид циркония, алюмомагниевого шпинель и иттрий-алюминиевый гранат) с кубической кристаллической решеткой и обеспечивать их быструю консолидацию для формирования совершенных межзёренных границ без сегрегированных примесей, с предотвращением интенсивного роста зёрен.

Методы исследования.

Для изготовления оптически прозрачных керамических материалов в работе использован комплекс современных технологических методов компрессионной и термической консолидации порошковых материалов: одноосное сухое прессования, ультразвуковое прессование, свободное спекание, электроимпульсное плазменное спекание и модельного описания процессов. Для изучения и характеристики оксидных нано- и субмикронных порошков, морфологической и кристаллической структуры, оптических и физико-механических свойств оптически прозрачных керамических материалов применён

комплекс современных аналитических методов: электронная и оптическая микроскопия, лазерная дифракция, метод Брунаэра, Эммета, Теллера (БЭТ), рентгенофазовый анализ, дилатометрия, ртутная порометрия, спектрофотометрия, методы микроиндентирования.

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение о комплексном критерии качества ($k \cdot h_{0.1}$), характеризующим спектр светопропускания с достоверностью не менее 97,5 % и позволяющим определить количественную взаимосвязь между оптическими, механическими характеристиками и режимами электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамических материалов.

2. Положение о формировании оптически прозрачных керамических материалов из нанодисперсных и субмикронных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната с относительной плотностью до 99,8 % и светопропусканием до 41,5 % в видимой области спектра электроимпульсным плазменным спеканием, в том числе в сочетании с коллекторным прессованием, при температурах от 1300 до 1600 °С, скоростях нагрева не более 26 °С/мин и давлении статической подпрессовки не менее 72 МПа.

3. Положение об оптимальном сочетании светопропускания (до 54 % в видимой области спектра) и механических (микротвердость до 15,8 ГПа, трещиностойкость до 2,69 МПа \cdot м^{1/2}) характеристик прозрачной керамики на основе диоксида циркония за счёт термического отжига на воздухе при температурах от 800 до 900 °С в течение 4 часов.

4. Положение о влиянии добавок оксидов редкоземельных элементов (CeO₂, Eu₂O₃, Tb₄O₇) на оптические свойства. Введение в состав оптически прозрачных керамических материалов добавок в количестве до 0,1 мас. % приводит к изменению спектра светопропускания и обеспечивает приемлемое сочетание светопропускания и механических характеристик.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, в выборе экспериментальных методов, планировании экспериментов. Автором

выполнены работы по изготовлению образцов, оптимизации технологических режимов одноосного сухого прессования и ультразвукового прессования, свободного спекания, электроимпульсного плазменного спекания, термического отжига; исследования структуры и свойств полученных материалов методами рентгенофазового анализа, дилатометрического анализа, нано- и микроиндентирования. Самостоятельно или при непосредственном участии автора выполнены эксперименты по исследованию морфологии порошков и структуры оптически прозрачных керамических материалов с применением электронной микроскопии, характеристик прессуемости порошков; по измерению оптических свойств оптически прозрачных керамических материалов. С участием автора разработана методика количественного описания оптического качества ОПКМ. Автором выполнена обработка и систематизация полученных экспериментальных результатов, дана их интерпретация, сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы. Автор принимал непосредственное участие в подготовке полученных результатов к публикации в докладах и статьях.

Степень достоверности результатов работы обеспечена корректно поставленными задачами; применением обоснованных подходов для их решения; применением комплекса современного технологического, испытательного и аналитического оборудования; использованием методов компьютерной обработки для анализа структуры и свойств материалов; сопоставлением полученных результатов с опубликованными результатами независимых исследований; статистически представительным набором полученных и обработанных данных. Обоснованность выводов и рекомендаций диссертационной работы подтверждена публикациями в рецензируемых международных журналах, в том числе в высокорейтинговых.

Работа выполнена на оборудование ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Апробация работы: Основные результаты исследования были доложены и обсуждены в 34 докладах, представленных в соавторстве на 20 международных конференциях, в том числе в России, Германии, Италии, Японии, Южной Кореи, Бразилии, Черногории, Польше, Таиланде; на 8 международных молодежных и 6 Всероссийских молодежных конференциях в Санкт-Петербурге, Перми, Томске и Владивостоке.

Публикации: основные положения и результаты диссертации опубликованы в 25 научных статьях, 17 - в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, в том числе 4 в журналах первого и второго квартиля.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 202 наименования, 1 приложения. Работа представлена на 203 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 40 таблиц.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Разработка оптически прозрачной керамики началась в 60-х годах XX века [1] с получения полупрозрачного оксида алюминия. Вслед за этой разработкой во многих странах мира начались работы по созданию прозрачных керамических материалов различных составов. Однако вплоть до настоящего времени не существует однозначной трактовки термина «прозрачная» керамика. Японские исследователи под этим термином понимают материал толщиной 1 мм, полученный спеканием из неорганических порошков, через неполированную поверхность которого можно читать с листка бумаги, что соответствует 40% пропускания электромагнитного излучения в видимом диапазоне длин волн. Ряд других исследователей предпочтение отдают термину «светопропускающая», то есть керамика, пропускающая световые лучи [1].

Российские исследователи под руководством Е.С. Лукина классифицировали прозрачность керамики исходя из относительной составляющей светопропускания и величины остаточной пористости, вне зависимости от толщины [2]:

- малопрозрачная керамика – светопропускание до 10%, характеризуется наличием пористости в диапазоне от 1 до 1,5 %;
- полупрозрачная керамика – светопропускание 10-40%, пористость в диапазоне от 1 до 0,1 %;
- прозрачная керамика – светопропускание 40-80%, пористость менее 0,1 %;
- высокопрозрачная керамика – светопропускание выше 80%, пористость отсутствует.

Классификация, предложенная российскими исследователями, не учитывает толщину поликристаллического материала, с которой неразрывно связана величина пропускания электромагнитного излучения. Тем не менее, российская классификация хорошо согласуется с японской трактовкой термина «прозрачная

керамика» и позволяет дать следующее **определение** термину «**прозрачная керамика**» для настоящей работы: *прозрачная керамика – это поликристаллический материал толщиной не менее 1 мм, величина нормального пропускания которого составляет 40% в видимой области спектра (на длине волны 600 нм) и более.*

Для большинства известных оптически прозрачных поликристаллических материалов за прошедшее время созданы теоретические основы и разработан ряд технологических подходов для их изготовления, установлены факторы (пористость, наличие нескольких фаз, анизотропия свойств кристаллов, размер зёрен и пор, класс обработки поверхности) оказывающее значительное влияние на светопропускание керамики [1, 3-5].

Многофазность. Традиционно, изделия из керамических материалов - непрозрачны, что обусловлено наличием в них нескольких кристаллических фаз, с различными показателями преломления, а также наличием относительно высокой пористости, на уровне 5 %. Для твердых оксидов Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, и др. Показатель преломления лежит в пределах 1,4-2,6 [6].

Для керамики с многофазной структурой характерно рассеяние света на границах раздела фаз, так как свет падает не перпендикулярно поверхности раздела, а под произвольным углом. Пропускание видимого излучения материалом зависит от степени его гетерогенности, чем она больше, тем ниже светопропускание. Например, при введении в прозрачную керамику на основе алюминия больше 0,5 масс. % MgO происходит образование дополнительной фазы алюмо-магниевого шпинели, что приводит к значительному снижению светопропускания [1].

Присутствие примесей в исходных порошковых материалах может способствовать образованию дополнительных фаз с коэффициентами преломления, отличными от основной фазы.

Анизотропия. Существенное влияние на прозрачность керамики состоящей из не кубических материалов оказывает анизотропия свойств, поскольку

ориентация кристаллитов в керамическом материале хаотична и показатель преломления меняется в зависимости от кристаллографических осей, по направлению которых они ориентированы. Упорядочение ориентации кристаллитов в одном направлении, позволяет существенно увеличить светопропускание [1, 2, 4, 7].

В материалах, имеющих кубическую кристаллическую решетку анизотропия отсутствует свойств, вызванная хаотичной ориентацией кристаллитов отсутствует. Это делает материалы с кубической структурой предпочтительными для изготовления оптически прозрачных керамических материалов.

Размер кристаллитов. При полном отсутствии пор в материале, прозрачность определяется размерами зёрен, чем больше их размеры, тем меньше протяженность межзеренных границ, рассеивающих проходящий свет [1].

Пористость. В основном, высокоплотная керамика, содержит закрытые поры, так как получить полностью беспористую структуру без использование специальных технологических решений весьма проблематично, а достижение минимальной пористости при производстве прозрачной керамики является одним из главных требований, так как наличие газовой фазы (пор) значительно снижает прозрачность материала, поскольку коэффициент преломления газовой фазы чрезвычайно низок (около 1) [8].

Для поликристаллических материалов, имеющих кубический тип кристаллической решетки, пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства. Каждая пора представляет собой вторую фазу с отличным от керамического материала значением показателя преломления. Это приводит к отражению и преломлению света при его прохождении через поры. Однако эффективность рассеяния света на порах зависит от их размера. В материалах, размеры пор которых сопоставимы с длиной волны проходящего света, происходит максимальное рассеяние. Поэтому для получения прозрачной керамики необходимо свести пористость к минимуму (<1

%) и ограничить размеры пор наноразмерным диапазоном (<100 нм), при котором рассеяние проходящего света порами становится минимальным [5, 9, 10].

Таким образом, основными факторами, влияющими на прозрачность поликристаллических материалов, являются источники рассеяния света, представленные на рисунке 1.1.

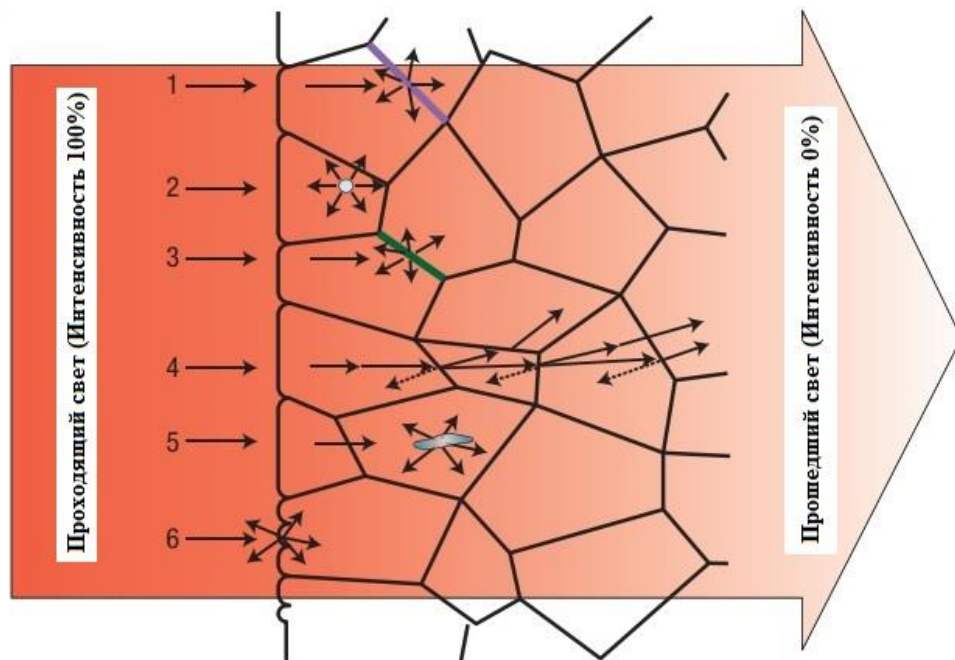


Рисунок 1.1 – Источники рассеяния света в керамике: (1) границы зерен, (2) поры, (3) включения вторичных фаз, (4) двойное лучепреломление, (5) примесные фазы и (6) шероховатости поверхности [9]

Помимо перечисленных выше факторов, значительное влияние на свойства, в том числе оптические, прозрачной керамики оказывает качество исходных порошковых материалов.

Известно, что длительность спекания во многом определяется формой и размерами частиц используемого порошка. Авторами [11], показано, что при спекании порошков различной дисперсности в одинаковом температурном режиме, время, необходимое для синтеза порошков одинаковой плотности, выражается формулой (1.1), где λ – отношение радиусов частиц порошка. а α – показатель степени, характеризующий процессы диффузионного массопереноса.

$$t_2/t_1=(\lambda)^\alpha \quad (1.1)$$

То есть, использование нанопорошков в процессе спекания, увеличивает интенсивность спекания керамики, обеспечивает меньшую пористость [12]. Однако порошки с размерами частиц менее 10 нм не технологичны. В частности, для прессования. Предпочтительным является использование порошков с размерами частиц от 10 до 100 нм и мономодальным распределением частиц по размерам, обеспечивающим большую равномерность усадки в процессе спекания, чем порошки, имеющие мультимодальное распределение, благодаря относительно рыхлой упаковке частиц на этапе прессования [13].

Порошки, используемые для изготовления прозрачной керамики, должны обладать высокой степенью чистоты, фазовой однородностью и минимальной степенью агломерации [13], поскольку использование сильно агломерированных порошков может привести к неоднородной упаковке и анизотропному уплотнению материала в процессе спекания, которое, в свою очередь, может привести к образованию макродефектов [14].

Таким образом, для изготовления прозрачной керамики целесообразно использовать высокочистые ультрадисперсные порошки, состоящие из сферических частиц, имеющие мономодальное распределение структурных элементов по размерам. Для достижения высоких оптических свойств необходимо использовать материалы с кубической кристаллической структурой, а в процессе консолидации обеспечить высокую плотность, сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала [1, 4].

1.1. Составы и свойства оптически прозрачных керамических материалов

1.1.1. Физико-химические свойства иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ)

Металлический цирконий образует устойчивое соединение с кислородом – ZrO_2 . Диоксид циркония обладает большой химической инертностью к кислотам, щелочам и их расплавам, к расплавам металлов и стекол. Исключениями являются H_2SO_4 и HF [15].

Диоксид циркония представляет собой белый порошок или бесцветные кристаллы [16], обладает полиморфизмом, при атмосферном давлении существует

в нескольких модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической. При комнатной температуре существует стабильная моноклинная структура кристаллической решетки, переходящая при повышении температуры в тетрагональную, а затем в кубическую модификацию. При снижении температуры происходят обратные переходы [17]. На рисунке 1.2 представлена структурная схема фазовых переходов и объем элементарной ячейки для каждой модификации диоксида циркония.



$$V_{\text{мон. ячейки}} = 0,14444 \text{ нм}^3; V_{\text{тетр. ячейки}} = 0,06976 \text{ нм}^3; V_{\text{куб. ячейки}} = 0,13562 \text{ нм}^3$$

Рисунок 1.2 – Структурная схема фазовых переходов ZrO_2

В таблице 1.1 представлены значения параметров решетки (a, b, c), углов поворота (α , β , γ), координационное число (Z), пространственная группа и плотность ρ существующих модификаций кристаллической решетки диоксида циркония.

Таблица 1.1 – Параметры модификаций кристаллической решетки ZrO_2

Модификация кристаллической решетки	a, нм	b, нм	c, нм	α , °	β , °	γ , °	Z	Пространственная группа	ρ , г/см ³
Моноклинная [1, 15, 17]	0,5169	0,5232	0,5341	90	99,25	90	12	P21/C	5,68
Тетрагональная [15, 17]	0,3605	0,3605	0,5179	90	90	90	6	P42/nmc	6,1
Кубическая [15 - 21]	0,5141	0,5141	0,5141	90	90	90	12	Fm-3m	5,8 – 5,95

Моноклинная модификация ZrO_2 (рисунок 1.2), устойчива в диапазоне температур от комнатной до 1170°C. При нагреве выше указанной температуры происходит переход в тетрагональную модификацию, устойчивую в диапазоне температур от 1170°C до 2370°C. Дальнейший нагрев приводит к переходу тетрагональной модификации в кубическую, стабильную в диапазоне температур 2370°C - 2680°C. Плавление диоксида циркония происходит при температуре 2700°C и может изменяться в зависимости от концентрации примесей. Температура кипения ZrO_2 4300°C. Теплота образования 348,4 кДж/моль, теплота

сублимации 741,1 кДж/моль, энтропия 50,4 Дж/(моль·°С). Удельная теплоемкость при нормальных условиях 5 кДж/(кг·°С) [15, 17].

Высокотемпературные (тетрагональная и кубическая) модификации диоксида циркония вызывают интерес, так как обладают высокими физико-механическими свойствами.

Фазовые переходы диоксида циркония сопровождается изменением объема материала. Это приводит к ряду ограничений, делающих затруднительным производство объемных изделий из высокотемпературных модификаций ZrO_2 , так как последние, в чистом виде, не могут существовать при нормальных условиях. Происходит их обратный фазовый переход в низкотемпературную – моноклинную модификацию.

Диоксид циркония может образовывать твёрдый раствор типа вычитания ZrO в ZrO_2 с общей формулой ZrO_{2-x} , где x может достигать 0,14 [22]. При образовании такого раствора происходит стабилизация кубической или тетрагональной модификации. Кроме того, диоксид циркония способен образовывать твёрдые растворы типа замещения с оксидами металлов, такими как MgO , CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 . Стабилизация кубической или тетрагональной модификаций в широком интервале температур происходит за счёт замещения части ионов Zr^{4+} , ионами, имеющими более низкую степень ионизации (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}), возникает соответствующее число кислородных вакансий в анионной подрешётке. Таким образом, при стабилизации возникают кубическая и тетрагональная модификации, аналогичные модификациям чистого диоксида циркония, но имеющие замещенные ионы Zr^{4+} и кислородные вакансии [17, 18, 22].

С кристаллохимической точки зрения, стабилизация ZrO_2 – это образование прочных устойчивых связей кристаллической решетки, которые не могут быть разрушены термообработкой, вплоть до температуры плавления [15, 18, 22].

Наиболее часто в качестве стабилизатора используют Y . Он образует устойчивый твердый раствор с диоксидом циркония в широком диапазоне

температур. На рисунке 1.3 (а) представлена диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$.

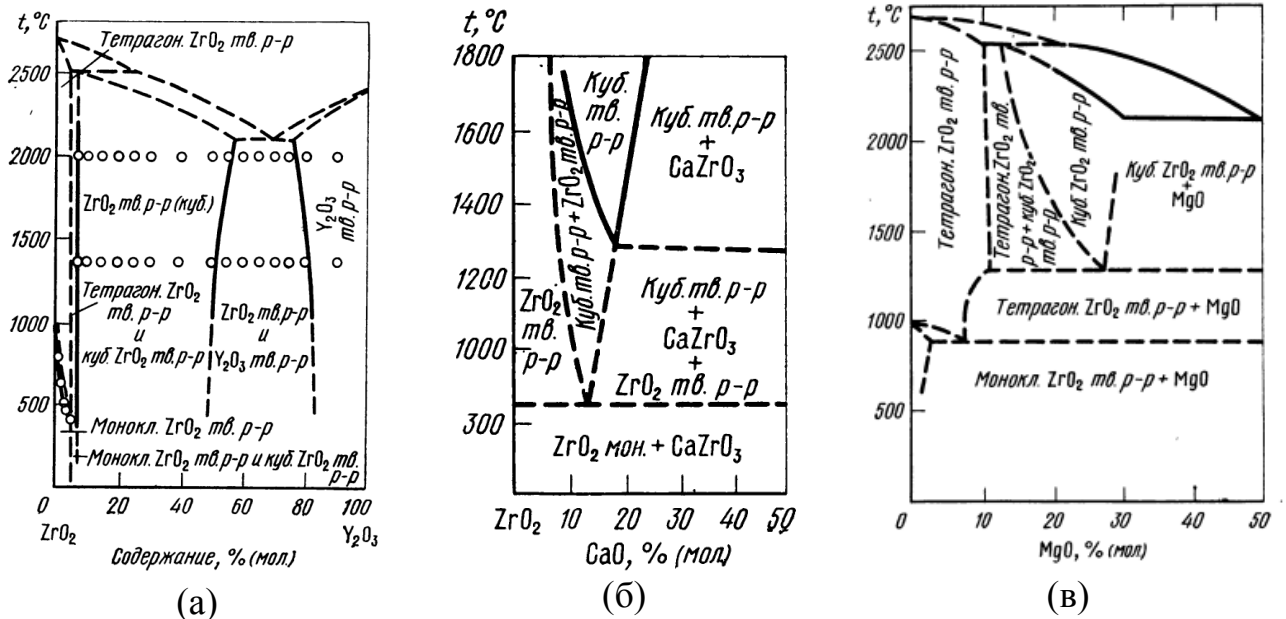


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы (а) $ZrO_2 - Y_2O_3$, (б) $CaO-ZrO_2$, (в) $MgO-ZrO_2$ [23]

Видно, что выше температурной области существования моноклинной модификации, существует моноклинно-тетрагональная область, за которой находится область так называемой трансформируемой тетрагональной модификации. Именно эта модификация при охлаждении испытывает превращение в моноклинную. Введение добавок оксида иттрия в количестве от 2 до 6 мол. % позволяет стабилизировать тетрагональную модификацию.

При концентрациях свыше 6 мол. % до 8 мол. % Y_2O_3 находится двухфазная область тетрагональной и кубической модификаций. Образование однофазного кубического твердого раствора происходит при содержании 8 мол. % Y_2O_3 и выше.

Диоксид циркония, содержащий только тетрагональную фазу (или совместно с кубической), принято называть частично стабилизированным (Partially Stabilized Zirconia, PSZ, ЧСЦ). Полностью стабилизированный, содержащий только кубическую фазу, диоксид циркония называют итрий стабилизированным диоксидом циркония (с англ. Yttria Stabilized Zirconia – YSZ) или полностью стабилизированным диоксидом циркония (Fully Stabilized Zirconia – FSZ) [17].

Помимо Y_2O_3 , довольно часто в качестве стабилизаторов используют CaO и MgO .

Система $CaO-ZrO_2$ исследована достаточно подробно. На рисунке 1.3 (б) представлена диаграмма состояния этой системы. Можно отметить, что при стабилизации кальцием, между областью с относительно малой концентрацией CaO и областью цирконата кальция существует область твердых кубических растворов ZrO_2 . Количество CaO , необходимого для стабилизации, уменьшается с повышением температуры [23].

Система $MgO-ZrO_2$ отличается от системы $CaO-ZrO_2$ лишь отсутствием в ней соединения типа $MgZrO_3$. Область равновесных кубических растворов в такой системе сильно ограничена. Фазовая диаграмма представлена на рисунке 1.3 (в).

Для производства функциональной керамики, в том числе, оптической, применяют диоксид циркония, полученный из природных минералов или методами химического синтеза [15].

Прозрачную керамику изготавливают из **высокочистого** (чистота 99,999%) порошка **диоксида циркония**, в основном, **кубической модификации**, полученного химическими методами синтеза. В последние годы сообщается о получении прозрачной керамики из диоксида циркония тетрагональной модификации [3, 5].

Свойства керамических изделий из спеченного диоксида циркония связаны со степенью его стабилизации. Например, механические свойства керамик из диоксида циркония тетрагональной модификации значительно выше, чем у аналогичных, изготовленных из ZrO_2 кубической или моноклинной модификации, а **оптические свойства выше у керамик на основе кубического ZrO_2** . В таблице 1.2 представлены типичные свойства оптически прозрачной керамики на основе кубического диоксида циркония.

В целом, керамика на основе диоксида циркония характеризуются высоким температурным коэффициентом линейного расширения. Его значение при нормальной температуре составляет $(5-6) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, а при 1500°C – $(10-11) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Теплопроводность такой керамики значительно меньше, чем у всех других

оксидных материалов (примерно, в 3 раза ниже, чем у оксида алюминия). При этом, у всех оксидов с повышением температуры, теплопроводность понижается, а у ZrO_2 остается практически неизменной, лишь незначительно повышаясь. Температура начала деформации для изделий из диоксида циркония весьма высокая (2400-2450°C) [1].

Таблица 1.2 – Свойства оптической керамики на основе кубического диоксида циркония [21].

Свойство	Значение
Плотность, г/см ³	5,83
Предел прочности при разрыве, МПа	250-300
Твердость, ГПа	11,76
Модуль Юнга, ГПа	200
Коэффициент Пуассона	0,32
Ударная вязкость, МПа*м ^{0,5}	1,8
Светопропускание ($\lambda=650$ нм)	74%
Оптическое значение мутности	<1%
Показатель преломления	2,223
Число Аббе	27,8

1.1.2. Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ)

Шпинелями называют обширный класс соединений, кристаллизующихся в кубической системе. Их общая формула $Me^{2+}Me^{3+}O_4$. Число шпинелей очень велико, наиболее изученной среди них является алюмомагниевого шпинель. Она является материалом, который широко используют в различных областях техники [1].

Впервые соединение $MgAl_2O_4$ было получено Рэнкиным и Марвиным при исследовании системы $MgO-Al_2O_3$ [24]. Стехиометрический состав шпинели: MgO — 28,2 мол. % Al_2O_3 — 71,8 мол. %. На рисунке 1.4 представлена диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3$.

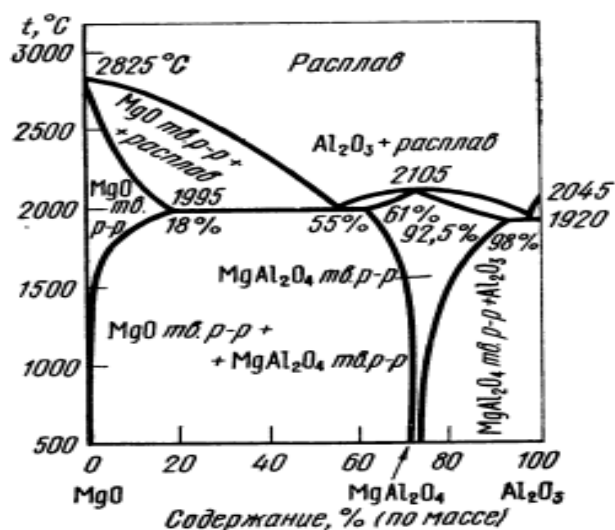


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы MgO-Al₂O₃ [23]

Температура плавления алюмомагниевого шпинели 2135 ± 30 °С. Она образует серию твердых растворов с α -Al₂O₃ вплоть до состава MgO·5Al₂O₃, который при температуре 1925 ± 30 °С эвтектику с оксидом алюминия. При температурах выше 1500 °С существует область твердых растворов MgO в MgAl₂O₄, которые распадаются при охлаждении ниже 1500 °С [1, 25, 26].

Структура алюмомагниевого шпинели является примером нормальной шпинели [15]. Параметры кристаллической решетки представлены в таблице 1.3. Пространственная группа – Fd3-ms. Теоретическая плотность 3,58 г/см³. Удельная теплоемкость 0,194 Дж/г при комнатной температуре. Свойства алюмомагниевого шпинели сопоставимы со свойствами алюмооксидной керамики. Шпинель химически инертна. Многие соли и шлаки не реагируют со шпинелью. Она слабо реагирует с углеродом, многие металлы и шлаки могут плавиться в тиглях из шпинели, не реагируя с ней [1, 15].

Керамика на основе шпинели обладает низкой плотностью, высокой твердостью и механической прочностью, эрозионной стойкостью, **кристаллическая решетка MgAl₂O₄ стабильна при высокой температуре, обладает изотропной кубической структурой, прозрачна для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от ближней ультрафиолетовой области до середины инфракрасной области).** Свойства

керамики на основе алюмомагниевого шпинели представлены в таблице 1.3 [1, 3, 4].

Таблица 1.3 – Свойства оптически прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели [4]

Свойство	Значение
Температура плавления, °С	2105-2135
Плотность г/см ³	3,58
Модуль Юнга, ГПа	260-310
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12-16,8
Прочность на изгиб, МПа	100-250
Вязкость разрушения, МПа/м ²	1,4-2,0
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц ⁻¹ МГц	8,2 – 9,19
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 кГц – 1 ГГц	0,00025 – 0,00022
Теоретический предел светопропускания, %	84 - 87
Параметр кристаллической решетки, нм	0,8797 – 0,8808
Температурный коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	(6,97 – 8)·10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	13,4 – 16
Термостойкость, кВт/м	1,1 – 2,1
Химическая стойкость	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

Благодаря широкому комплексу свойств, оптически прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели является перспективной для применения в таких областях как оптоэлектроника, нанофотоника, в аэрокосмической технике и в системах безопасности (прозрачная броня и другое) [3].

1.1.3. Физико-химические свойства иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

Гранаты – широкий класс химических соединений, которые кристаллизуются в кубической системе. Их общая формула $A_3B_5O_{12}$. Наиболее распространённым и изученным, среди известных гранатов является иттрий-алюминиевый (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$).

Иттрий-алюминиевый гранат – соединение, образующееся в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 , диаграмма состояния которой представлена на рисунке 1.5. Данная система характеризуется наличием метастабильных состояний. Помимо YAG, здесь образуется еще два соединения - YAlO_3 (YAP, YAN) и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM). Плавление YAG происходит при температуре 1930 ± 10 °C [27].

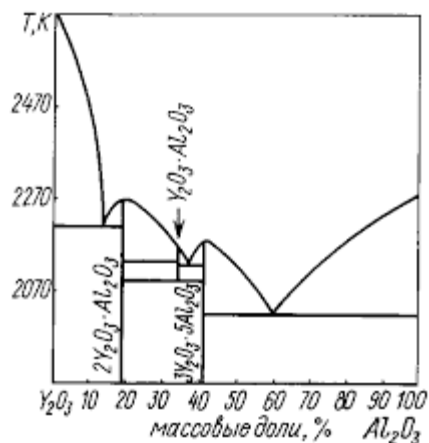


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - Y_2O_3 [28].

По данным [29] вместо образования YAG, возможно образование метастабильной эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YAlO}_3$ при температуре 1710 ± 10 °C, которая наблюдалась исследователями при охлаждении расплава. Аналогичную картину наблюдали и в [30]. Исследователи пришли к выводу, что образование $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YAlO}_3$ происходит в результате даже незначительного перегрева расплава.

Кристаллическая решетка $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – кубическая, параметры решетки равны 0,1201 нм, пространственная группа – Ia-3d. Теоретическая плотность 4,55 г/см³.

При температурах, эквивалентных температурам спекания керамических материалов, соединение $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ можно рассматривать как стехиометрическое. Степень его отклонения от стехиометрии небольшая. Тем не менее, при химическом синтезе порошка YAG, например, методом осаждения из водных растворов и последующим термическим отжигом его состав может сильно изменяться, о чем свидетельствуют изменения параметра решетки [27].

Для практических применений этот материал, как правило, легируют ионами редкоземельных элементов или переходных металлов - активаторами. Активированный иттрий-алюминиевый гранат используется в качестве лазерных

сред, сцинтилляторов, катодолюминесцентных экранов, люминофоров в источниках света [31].

YAG-керамика характеризуются высокой температурой плавления, термостойкостью, отсутствием полиморфных превращений, высокими электрофизическими свойствами, большими, чем у корунда, является химически инертной. В таблице 1.4 представлены физико-механические свойства оптически прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната [1, 3, 4].

Таблица 1.4 – Физико-химические свойства керамики на основе иттрий-алюминиевого граната [4, 31].

Свойство	Значения
Молекулярная масса, г/моль	593,618
Твердость по минералогической шкале	8,5
Диэлектрическая постоянная, Ф/м	11,7
Модуль Юнга, ГПа	300
Температура плавления, °С	1940
Плотность, г/см ³	4,55
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	590
Теплопроводность, Вт/(м·К)	14,0

Для практических применений этот материал, как правило, легируют ионами редкоземельных элементов - активаторами. Он используется в качестве лазерных сред, сцинтилляторов, катодолюминесцентных экранов, люминофоров в источниках света.

1.2. Современные технологии изготовления оптически прозрачных керамических материалов

Технологический процесс изготовления ОПКМ существенно не отличается от технологического процесса изготовления непрозрачных поликристаллических материалов. Он состоит из нескольких основных этапов: синтез порошкового материала, компактирование и спекание. Для промышленного производства прозрачных керамических материалов, как правило, используются высококачественные коммерческие порошки, синтезированные различными методами.

Технологии химического синтеза порошков являются предметом отдельных исследований, не имеющих прямого отношения к теме диссертационного исследования, поэтому в настоящей работе будут рассмотрены основные технологии консолидации ОПКМ, к которым относятся различные методы прессования с последующим спеканием в вакууме или атмосфере (свободное спекание), горячее (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП) и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС).

Среди перечисленных выше методов, наиболее распространённым является свободное спекание, в силу простоты его реализации. Сущность метода заключается в нагреве предварительно спрессованной различными методами порошковой заготовки в печах, в вакууме или атмосфере водорода. Главным недостатком данного метода, в контексте производства прозрачной керамики, является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания. Это делает невозможным или затруднительным изготовление материалов на основе оксидов иттрия, магния, бериллия, диоксидов циркония, титана и других соединений [32]. Еще одним недостатком, является, то, что для получения высокоплотных изделий с приемлемыми оптическими свойствами требуется использование длительных выдержек (от десятков до сотен часов) на заданных температурах спекания и медленных скоростей нагрева, приводящих к существенному росту зерна и делающих невозможным сохранение наноструктуры консолидируемого материала.

Вторым по распространённости методом после свободного спекания является горячее прессование (и его модификации), консолидация порошковых материалов в котором, проходит при одновременном прессовании и нагреве. Преимущество данного метода перед свободным спеканием состоит в том, что получение изделий происходит в одну стадию, а одновременное компрессионное и термическое воздействие в ходе реализации метода позволяет существенно снизить температуру консолидации.

К основным недостаткам метода можно отнести, так же, как и в случае свободного спекания, медленную скорость нагрева и необходимость длительной

выдержки на заданной температуре спекания (десятки часов), приводящих к увеличению длительности процесса и росту зёрен в консолидируемых материалах, быстрый износ пресс-формы, ограниченную производительность и трудность получения изделий сложной формы.

Кроме того, применение горячего прессования и его модификаций ограничено высокими требованиями к материалу пресс-форм, который должен быть инертен по отношению к консолидируемым материалам и атмосфере спекания при высоких температурах.

В настоящее время, наиболее перспективным, в силу своих особенностей, и активно развивающимся методом производства ОПКМ является Электроимпульсное плазменное спекание, также известное в зарубежной литературе под названиями Spark plasma sintering (SPS), Field Assisted Sintering Technology (FAST), Plasma Assisted Sintering, Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing, Electric Discharge Compaction [33], а в отечественной литературе наиболее известно как искровое или электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Сущность метода ЭИПС заключается в одновременном компрессионном и термическом воздействии на консолидируемый материал. В отличие от методов горячего прессования, нагрев осуществляется путем пропускания импульсных последовательностей постоянного электрического тока через пресс-форму и консолидируемый материал. Пресс-формы для ЭИПС изготавливают из электропроводящего тугоплавкого материала.

Использование больших токов делает возможным высокоскоростной нагрев (до 2500 °С/мин), что позволяет сократить продолжительность спекания до десятков минут, ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Эта особенность делает возможным создание наноструктурных материалов, обладающих новыми уникальными свойствами.

В качестве недостатка метода ЭИПС можно назвать относительно высокую стоимость оборудования и сравнительно низкую величину рабочего давления подпрессовки (около 100 МПа), ограниченную пределом прочности графитовой пресс-формы. Одним из вариантов расширения рабочего диапазона давлений

является использование пресс-форм из твердых сплавов, недостатком которого является понижение диапазона максимальных температур спекания. Другим вариантом – использование пресс-формы «двойной» модификации разработанных [34], ограничением которых является производство изделий сложной формы. В связи с этим перспективным, в том числе и для производства оптически прозрачной керамики, представляется использование коллекторных пресс-форм в процессе ЭИПС [35, 36].

Далее, для оценки современного состояния и достижений технологии производства ОПКМ на основе порошков кубического диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната будут рассмотрены известные способы производства этих материалов.

1.2.1 Технология изготовления керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Впервые полупрозрачная керамика на основе кубического диоксида циркония была получена в 1967 году [37] из коммерческих порошков методом горячего прессования под высоким давлением. Процесс проводили в вакууме в диапазоне температур от 1300 °С до 1750 °С со скоростью нагрева и охлаждения 1000 °С/ч и 500 °С/ч, соответственно. Давление варьировалось в диапазоне от 0,5 кбар до 30 кбар. Максимальное значение светопропускания полученной керамики в видимой области спектра достигало 12%.

В другой работе полупрозрачную керамику на основе диоксида циркония, стабилизированного 6 мол. % Y_2O_3 , изготавливали методом прессования с последующим спеканием [38]. В качестве исходного материала был использован субмикронный порошок, который последовательно прессовали и спекали в вакууме при температуре 1450 °С в течение 262 часов.

Аналогично, полупрозрачный диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % Er_2O_3 , был получен Дюраном и коллегами [39]. Порошки спекали на воздухе в диапазоне температур от 800 °С до 1500 °С, продолжительность изотермической выдержки изменялась от 1 часа до 20 часов. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °С/мин. Авторы обнаружили, что морфологические свойства

исходных порошков оказывают существенное влияние на микроструктуру и оптические свойства изготовленной из них керамики. Полностью плотные полупрозрачные образцы были получены при температурах спекания ниже 1400 °С.

Изготовление ОПКМ на основе диоксида циркония, как и ОПКМ на основе АМШ, традиционными методами является сложной технологической задачей. В связи с этим, такую керамику изготавливают методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания. Традиционные методы, в настоящее время, используются для производства технических и медицинских изделий, в том числе полупрозрачных, из частично стабилизированного диоксида циркония в тетрагональной модификации [5].

Тсукума и коллеги получили высокопрозрачную керамику на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного 8 мол. % Y_2O_3 , методом горячего изостатического прессования, величина светопропускания которой была близка к величине светопропускания монокристаллов [40]. Исходный порошок сначала прессовали методом сухого холодного статического прессования под давлением 50 МПа, затем методом холодного изостатического прессования под давлением 200 МПа. Полученные порошковые компакты спекали на воздухе в диапазоне температур от 1300 °С до 1650 °С в течение 2 часов. Затем подвергали горячему изостатическому прессованию в атмосфере аргона в диапазонах температур от 1350 °С до 1750 °С в течение 1 часа под давлением 150 МПа. Размеры зёрен полученной керамики находились в диапазоне от 3 мкм до 20 мкм. Авторы обнаружили, что светопропускание керамики понижается с увеличением температуры предварительного спекания.

Пеучерт и коллеги разработали оптически прозрачную керамику на основе кубического диоксида циркония для применения в качестве оптических линз [41]. Исходный порошок последовательно прессовали, затем спекали в вакууме при температуре 1650 °С в течение 3 часов. После подвергали горячему изостатическому прессованию при температуре 1750 °С в течение 1 часа. В качестве спекающей добавки авторы использовали TiO_2 . Полученные

керамические образцы отжигали на воздухе в течение 1 часа. Оптические свойства керамики соответствовали оптическим свойствам монокристалла аналогичного состава. Авторы установили, что добавка диоксида титана способствует росту зёрен и удалению пор, а оптические свойства зависят от микроструктуры предварительно спеченных образцов и исходных порошковых материалов.

Таким образом, **методами горячего прессования возможно производство прозрачной керамики с большим размером зерна, который является нежелательным с точки зрения механических свойств и продолжительности процесса консолидации.**

В свете этого, более перспективным чем метод горячего прессования для изготовления прозрачной керамики из YSZ является метод ЭИПС [42 - 55].

Впервые методом электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачная YSZ-керамика была получена научной группой Мунира [42-44]. Керамику изготавливали из коммерческих нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % и 8 мол. % оксида иттрия. В работе была использована специальная «двойная» модификация пресс формы, позволяющая использовать высокие давления (До 1 ГПа) [34]. Спекание в вакууме проводили при температуре 1000 °С с линейной скоростью изменения температуры 200 °С\мин в диапазоне давлений 250-750 МПа и выдержкой 5 минут. Остывание до комнатной температуры проходило без нагрузки. Процесс спекания занял менее 10 минут. В итоге были получены образцы оптически прозрачного диоксида циркония толщиной 1 мм, светопропускание которых на длине волны 850 нм не превысило 50 %. Полученная керамика была темного цвета. Отжиг в воздушной атмосфере позволил повысить значение светопропускания в видимом диапазоне примерно на 10 %. Авторы отмечают, что длительный отжиг приводит к помутнению керамики и увеличению рассеяния света. Несмотря на хорошие оптические свойства керамики, представленной в данной работе, применение высоких давлений является весьма трудоемким и экономически затратным.

Однако понижение давлений требует повышения температуры спекания, которое может повлечь за собой рост зерна.

Жангу и коллегам удалось снизить давление прессования до 400 МПа, при этом температура была увеличена до 1100 °С, выдержка до 10 минут, а скорость нагрева понижена до 10 °С/мин. В результате получены наноструктурные керамические образцы цилиндрической формы толщиной 1 мм, светопропускание которых сопоставимо с образцами, полученными в [45]. Термический отжиг в воздушной атмосфере при температуре 900 °С в течение 4 часов способствовал незначительному повышению светопропускания. Несмотря на значительное понижение давления прессования и сохранение наноструктуры керамики, авторами использовались относительно высокие давления, требующие применения специальной оснастки.

В работах [46, 47] представлены исследования по оптимизации технологии, предложенной Муниром и коллегами.

Гарай и коллеги предложили двухступенчатую схему приложения давления в ходе ЭИПС-спекания для получения прозрачной YSZ-керамики с субмикронным размером зерна [48]. Давление 106 МПа прикладывали при комнатной температуре со скоростью около 35 МПа/мин, затем начинали нагрев со скоростью 200 °С/мин. По достижении температуры 1200 °С давление повышали до 141 МПа и выдерживали в течение 10-12 минут. В целом, спекание керамического материала занимало не более 17 минут. В результате были получены образцы цилиндрической формы толщиной около 1 мм с относительной плотностью выше 99%. В работе не представлены результаты измерения оптических свойств керамики, однако на представленных изображениях видно, что YSZ-керамика прозрачна: авторы отмечают, что применение схемы двухступенчатого приложения давления позволило получить прозрачную керамику, в то время как при постоянном давлении 141 МПа получалась полупрозрачная керамика. Отжиг образцов в воздушной атмосфере при температуре 750 °С в течение 24 часов, привел к повышению светопропускания на 40% на длине волны 633 нм. Научная группа Гарая установила, что увеличение

времени отжига от 0 до 24 часов приводит к значительному увеличению светопропускания. Такой вывод несколько противоречит работам Мунира и коллег.

Научной группой Лея показана возможность получения прозрачной циркониевой керамики при давлении 100 МПа и температуре 1300 °С. Цилиндрические образцы имели толщину 0,6 мм, а представленные спектры светопропускания были сдвинуты вправо (в ближнюю ИК-область спектра) [49].

В таблице 1.5 представлены технологические параметры ЭИПС (давление P , температура T), светопропускание на длине волны 600 нм ($T_{\lambda=600}$), показатель ослабления (μ) и высота (h) прозрачной YSZ-керамики, полученной независимыми исследовательскими группами.

Таблица 1.5. Современное состояние технологии производства оптически прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония методом ЭИПС

Температура, °С	Давление, МПа	Светопропускание на 600 нм, %	Показатель поглощения, 1/см	Высота, мм	Источник
1100	400	42	8,7	1	[45-47]
1000	600	32	11,4	1	[43]
1200	141	48	8,6	0,85	[48]
1100	200	35	10,5	1	[50]
1300	100	23	24,5	0,6	[49]
1200	100	9	48,2	0,5	[51]

Таким образом, метод **электроимпульсного плазменного спекания**, представляется наиболее перспективным для производства оптически **прозрачной керамики на основе кубического ZrO_2** , однако требует **дальнейших оптимизационных исследований**. По приведенным выше данным видно, что в ходе исследований, независимыми научным группам удалось понизить давление, необходимое для синтеза прозрачного ZrO_2 , с 750 МПа до 100 МПа, при этом температура спекания была увеличена с 1000 до 1300 °С.

Поиск оптимальных режимов ЭИПС циркониевой керамики целесообразно проводить в интервале температур от 1000 до 1300 °С и при давлениях от 100 до 600 МПа, варьируя скорость нагрева, времена выдержки и профиль приложения давления.

1.2.2 Технология изготовления керамики на основе алюмомагниевого шпинели

Разработка оптически прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели началась в 1974 году с доклада американского ученого Рэймонда Браттона [56], в котором была продемонстрирована возможность получения полупрозрачной АМШ-керамики методом вакуумного спекания с применением спекающей добавки СаО в количестве 0,25 мас. %.

Однако, изготовление прозрачной АМШ-керамики методами прессования с последующим свободным спеканием является сложной технологической задачей [56 - 59]. В связи с этим, для изготовления такой керамики наиболее распространены методы электроимпульсного плазменного спекания, горячего прессования и его модификации [5, 60].

В работах [57, 61] сообщается о получении прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели с широким диапазоном свойств методом горячего изостатического прессования. Исследователям удалось получить прозрачные керамические изделия толщиной до 200 мм и диаметром до 240 мм.

Деричиоглу и коллеги [58, 62], консолидацию АМШ-керамики осуществляли в два этапа. Методами горячего прессования при температурах 1400 - 1500°С в вакууме, под давлением 50 МПа и горячего изостатического прессования при температуре 1900°С с выдержкой 1 час под давлением 189 МПа. Светопропускание керамики толщиной 2 мм в видимой области спектра составило 60 % на длине волны 700 нм.

Как для прозрачных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната, так и для керамик на основе алюмомагниевого шпинели, использование спекающих добавок является одним из эффективных способов повышения плотности и оптических свойств консолидируемого материала.

Коджи Тсукума [63] провел исследование влияния добавки B_2O_3 на спекание керамики в процессе горячего изостатического прессования. Он установил, что добавка оксида бора в количестве 0,05-0,5 мас. % способствует интенсификации процесса консолидации. Оксид бора не только снижает температура спекания керамики, но и подавляет рост зерен во время спекания. Оптимальная концентрация добавки – 0,15 мас. %. Светопропускание образцов, полученных с таким количеством B_2O_3 , составило 80% в видимой области при толщине образца 1 мм.

Наряду с B_2O_3 , широко в качестве спекающей добавки в производстве АМШ-керамики применяется фторид лития. Научной группой Рейманиса [64] ОПКМ на основе $MgAl_2O_4$ была получена с использованием LiF (до 1 мас. %) методом горячего прессования при температуре $1550^\circ C$ с выдержкой 2 часа. Светопропускание полученных образцов толщиной 2,2 мм в видимой области спектра составило 85% на длине волны 700 нм. Влияние LiF на кинетику спекания $MgAl_2O_4$ было исследовано в работе [65]. Порошки алюмомагниевого шпинели с добавкой 0,05-1,0 мас. % LiF консолидировали методом горячего прессования в вакууме.

Таким образом, **изготовление прозрачной АМШ-керамики методом горячего прессования и его модификациями** хорошо изучено, однако **не лишено недостатков**, присущих данному методу: **низкой производительности, трудности производства изделий сложной формы. Высокая температура и длительности процесса горячего прессования не позволяют сохранить размер зерна на субмикронном уровне** и могут негативно отражаться на комплексе прочностных свойств изделий.

Перечисленные выше недостатки могут быть устранены при помощи метода электроимпульсного плазменного спекания, интерес к которому в последние годы существенно возрос [3 - 5, 32, 60, 66-70].

Метод ЭИПС позволяет получить прозрачную керамику на основе АМШ с оптическими и механическими свойствами, близкими к шпинели, полученной методом горячего изостатического прессования, или превосходящими их. Такие

свойства достигаются путем регулирования параметров спекания, таких как давление прессования, профиль приложения давления, температура, время выдержки, скорость нагрева, атмосфера спекания. Кроме того, немаловажную роль играет чистота исходных порошков и спекающие добавки, применение которых может оказать негативное влияние на оптические и люминесцентные свойства керамики.

Авторам работы [71] не удалось получить прозрачную керамику на основе алюмомагниевого шпинели с ожидаемым значением светопропускания в видимой и инфракрасной областях спектра, используя спекающие добавки, что объясняется образованием второй фазы и наличием посторонних примесей в матрице шпинели.

Боннефонтом с коллегами [72] исследовано влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на свойства оптически прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели. Спекание проводили в диапазоне температур 1300-1400 °С при давлении прессования 73 МПа, скорость нагрева до 800 °С составляла 100 °С/мин, затем до 1100 °С - 10 °С/мин и с 1100 до 1300 °С – 1 °С/мин. Керамика, полученная при температуре 1300 °С, обладала относительной плотностью 99,93% и значением светопропускания образцов толщиной 2 мм не менее 70% на длине волны 550 нм. Установлено, что с увеличением температуры спекания ухудшаются оптические и механические свойства, что объясняется ростом зерна без уплотнения материала в ходе спекания при температурах выше 1300 °С.

Калабуховом с коллегами [73] прозрачная алюмомагниевого шпинель была получена методом ЭИПС при относительно высоких давлениях (350-400 МПа). Температуру спекания достигала 1200 °С. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, а выдержка - 15 минут. Светопропускание полученной керамики толщиной 1,5 мм составило 83% на длине волны 600 нм. Однако приложение высоких давлений в процессе электроимпульсного плазменного спекания весьма затруднительно, поскольку требует применения пресс-форм специальной модификации [74 - 77].

Изготовление ОПКМ с высоким значением светопропускания весьма затруднительно и сопряжено с проблемой потемнения керамики в процессе электроимпульсного плазменного спекания.

Одна из причин потемнения ОПКМ в процессе ЭИПС - это **загрязнение консолидируемого материала** – углеродом, налетающим с пресс-формы. Диффузия углерода происходит на границах раздела между спекаемым материалом и пресс-формой [78], однако короткое время ЭИПС исключает проникновение углерода вглубь керамики, что было наглядно продемонстрировано на примере диоксида циркония [43].

Минимизировать загрязнение спекаемого материала углеродом можно путем замены графитовой фольги на платиновую [79]; использованием пресс-форм специальной модификации, «контактная» часть которых выполнена из карбида кремния [73] или других отличных от графита материалов; путем механической шлифовки и полировки поверхностей образца, контактирующих с элементами графитовой оснастки [78].

Другая причина потемнения ОПКМ - **образование точечных дефектов - кислородных вакансий** в процессе ЭИПС, возникновение которых обусловлено в воздействии восстановительной атмосферы (вакуума) в процессе спекания [5, 10, 80, 81].

В ряде работ [45, 82 - 85] показано, **что восстановить стехиометрию по кислороду и улучшить оптические свойства керамики возможно путём термической обработки керамики на воздухе или в кислородосодержащей атмосфере.** Так, Фу с коллегами [83] была получена оптически прозрачная алюмомагниева шпинель. Светопропускание образцов толщиной 1 мм которой составило 58,3% на длине волны 550 нм. Полученные образцы отжигали в диапазоне температур 800-1300 °С на воздухе в течение 60 минут. Установлена оптимальная температура отжига (900 °С), при которой удалось повысить значение светопропускания на 16,6%.

При получении оптически прозрачной АМШ-керамики при относительно низких давлениях прессования (от 63 до 95 МПа) большой

вклад в кинетику роста зёрен вносят температура спекания и продолжительность выдержки, в то время как давление прессования не оказывает практически никакого воздействия. Однако приложение относительно высоких давлений (более 400 МПа) способствует подавлению рекристаллизации и делает возможным получение керамики на основе алюмомагниевого шпинели с размером зерна около 140 нм.

1.2.3 Технология изготовления керамики на основе иттрий-алюминиевого граната

Среди твердофазных методов консолидации прозрачной керамики, наиболее распространенным для изготовления материалов на основе иттрий-алюминиевого граната является свободное спекание [3 - 5, 10, 86 - 95].

Впервые, прозрачную YAG-керамику, активированную неодимом (Nd^{3+}), с оптическими свойствами, сопоставимыми с монокристаллом, получили в 1995 году методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием в вакууме в диапазоне температур от 1600 °С до 1850 °С в течение 5 часов [96, 97]. Оптические и лазерные свойства полученных керамик были сопоставимы со свойствами монокристаллов. В 1998 году авторы [98] продемонстрировали возможность получения прозрачной YAG-керамики методом шликерного литья с последующим спеканием в вакууме при температуре 1700 °С.

В работах [99, 100] прозрачная YAG-керамика с коэффициентом светопропускания 83,1 % на длине волны 1064 нм ($T_{\lambda=1064\text{нм}}$) и 80,2 % на длине волны 400 нм ($T_{\lambda 400=\text{нм}}$) была получена методами холодного статического прессования с последующим спеканием в вакууме. В качестве спекающих добавок использовались тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и MgO в количестве 0,8 и 0,08 мас. % соответственно. Формование порошков проводили под давлением 250 МПа, спекание – в диапазоне температур от 1500 °С до 1760 °С в течение 50 часов. После спекания, керамические образцы отжигали на воздухе при температуре 1450 °С в течение 10 часов для насыщения кислородных вакансий, образовавшихся в процессе вакуумного спекания.

Образование свободных вакансий по кислороду в процессе высокотемпературного спекания в вакууме является известной проблемой в технологии производства оптически прозрачных керамических материалов на основе оксидных соединений. Одним из путей её решения является термический отжиг изделий в восстановительной атмосфере, в кислороде или на воздухе.

Для достижения большей плотности, в технологии свободного спекания прозрачных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната распространено использование спекающих добавок [101 - 110].

Наиболее эффективной спекающей добавкой, используемой при спекании YAG-керамики, является диоксид кремния, что было показано в работе [109], где методами дилатометрического, термогравиметрического, микроструктурного и химического анализа было проведено исследование влияния SiO_2 на процесс спекания керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, и установлена оптимальная концентрация добавки.

Поликристаллические образцы изготавливали из механической смеси порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 , Nd_2O_3 . В качестве спекающей добавки использовался SiO_2 в количестве до 0,3 мас. %. Спекание проводили в вакууме при температурах от 1000 °C до 1800 °C с различным временем изотермической выдержки. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °C/мин и 15 °C/мин, соответственно.

Беспористые образцы с однородной микроструктурой и высокой прозрачностью были получены при температуре спекания 1700 °C и концентрации диоксида кремния в количестве 0,05 мас. %.

Авторы обнаружили, что при высоком содержании диоксида кремния (0,3 мас. %) в исходном порошке YAG в процессе спекания образуется переходная межзёренная жидкая фаза состава Y-Al-Si-O, которая испаряется при температуре выше 1350 °C. Этим объясняется повышенное содержание межзёренных и внутризёренных пор в образцах, содержащих указанное количество SiO_2 , а также образование отдельной фазы Al_2O_3 .

Второй по эффективности спекающей добавкой для YAG-керамики является оксид магния (MgO) [111]. Чжоу и коллеги [103] провели комплексное исследование влияния MgO на процесс уплотнения и оптические свойства YAG-керамики. Ими было установлено, что керамика с высоким светопропусканием ($T_{\lambda=1064 \text{ нм}} = 84,5 \%$) может быть получена спеканием в вакууме при температуре 1820 °C и изотермической выдержке 8 часов. Оптимальным количеством спекающей добавки является 0,03 мас. %. Превышение этой концентрации приводит к образованию межзёренных пор и вторичной фазы MgO, что негативно сказывается на оптических свойствах.

В качестве спекающих добавок также могут использоваться оксид кальция (CaO) в небольших количествах [102], оксид лантана (La₂O₃) [106] и фторид лития (LiF) [112], влияние которого подробнее будет рассмотрено далее.

Отдельное внимание стоит обратить на одновременное использование спекающих добавок MgO и SiO₂, поскольку оно считается более эффективным. Ли и коллеги [113] сообщают, что комбинация этих добавок способствует уплотнению керамики и значительно повышает оптические свойства. Янг и коллеги подтверждают этот факт. В проведенном исследовании [110] было показано, что SiO₂ способствует удалению пор и препятствует образованию вторичных фаз, а MgO обеспечивает формирование однородной микроструктуры.

Авторы установили, что прозрачная Nd:YAG-керамика ($T_{\lambda=600 \text{ нм}} = 82 \%$) может быть получена вакуумным спеканием при температуре 1780 °C, а оптимальной концентрацией спекающих добавок является 0,145 мас. % и 0,1 мас. % для SiO₂ и MgO, соответственно.

Как известно, спекаемость исходного порошка зависит от комплекса морфологических характеристик, таких как размер частиц, распределение частиц по размерам и степень агломерации [1]. В связи с этим были проведены систематические исследования влияния морфологических характеристик исходных порошковых материалов на процесс уплотнения прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната [114 - 116], подтвердившие этот факт.

Таким образом, использование спекающих добавок в оптимальной концентрации для производства прозрачной YAG-керамики позволяет повысить плотность и оптические свойства конечных изделий. Однако их избыточное содержание может привести к образованию в консолидируемом материале вторичных фаз и оказать негативное влияние на оптические свойства. В связи с этим актуальным является использование методов, не требующих больших затрат, не использующих потенциально загрязняющих пластификаторов и позволяющих получить керамику с равномерной плотностью и минимальной остаточной пористостью. К таким методам относятся, в частности, ультразвуковое и коллекторное прессование с последующим спеканием [35].

Вторым по распространенности методом производства прозрачной керамики на основе иттрий алюминиевого граната является горячее прессование и его модификации [3 - 5, 32, 60].

В работе [117] сообщается о получении прозрачной YAG-керамики из механической смеси порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 методом горячего прессования. Гомогенизацию порошковых компонентов авторы осуществляли путем жидкого смешивания в метаноле в шаровой мельнице в течение 20 часов. Порошковую смесь сушили до полного испарения влаги, и гранулировали. Горячее прессование проводили в вакууме под давлением 300 МПа при температуре 1750 °С в течение 4 часов. Образцы после спекания образцы были черного цвета. Потемнение обусловлено образовавшимися свободными вакансиями по кислороду. Для восстановления стехиометрии образцы были подвергнуты термическому отжигу на воздухе при температуре 1400 °С в течение 4 часов.

Вангом и коллегами [118] был исследован механизм консолидации керамики на основе YAG под высоким давлением. Они установили, что процесс консолидации состоит из трех этапов: пластической деформации под давлением, вязким скольжением зёренных границ и вязким скольжением, переходящим в зернограничную диффузию.

В ряде работ [97, 119-122] сообщается об изготовлении прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната путем последовательного совмещения методов свободного спекания и горячего изостатического прессования.

Например, в работе [122] для получения прозрачной Nd:YAG-керамики исходный порошок сначала прессовали и спекали в вакууме при температурах от 1500 °С до 1800 °С в течение 10 часов. Затем, спеченные компакты подвергали горячему изостатическому прессованию под давлением 200 МПа в атмосфере аргона при температуре 1600 °С в течение 3 часов. В результате были получены прозрачные керамические образцы высокой плотности со значением светопропускания $T = 81,2\%$ на длине волны 1064 нм.

Метод электроимпульсного плазменного спекания для производства YAG-керамики применяется относительно редко, по сравнению с другими прозрачными поликристаллическими оксидными [123-129].

В работе [130] прозрачную керамику на основе иттрий-алюминиевого граната изготавливали методом электроимпульсного плазменного спекания. Процесс проводили в вакууме при температуре 1300°С, скорость нагрева составляла 5°С/мин, давление статической подпрессовки в графитовой пресс-форме было 45 МПа, продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 15 минут. Термический отжиг образцов проводили в потоке кислорода (101,3 кПа) при температуре 1400°С.

Светопропускание полученной керамики в видимой и инфракрасной областях спектра достигало 75%. Величина теплоемкости после термического отжига соответствовала теплоемкости монокристалла. Установлено, что введение неодима в YAG-керамику в количестве 1 мас. % не оказывает влияния на теплоемкость.

В работах [122, 132] прозрачная керамика на основе YAG, изготовлена методом электроимпульсного плазменного спекания. Процесс проводили в вакууме в диапазоне температур от 1200 °С до 1400 °С, нагрев осуществляли со скоростью от 2°С/мин до 100°С/мин, давление статической подпрессовки составляло 64 МПа и прикладывалось при температуре 1000 °С. В результате

были получены оптически прозрачные керамические образцы, значение светопропускания которых составило 80% на длине волны 1000 нм.

Кроме того, авторы изучили влияние спекающей добавки LiF на структуру и свойства YAG-керамики. Они установили, что LiF интенсифицирует процесс уплотнения и массопереноса консолидируемого материала, а также ускоряет процесс роста зерен в процессе электроимпульсного плазменного спекания. При использовании LiF наблюдается понижение твердости и прочности на изгиб по сравнению с аналогичными образцами, изготовленными без спекающей добавки. Авторы объясняют это повышенным размером зёрен керамики. При этом светопропускание такой керамики повышается.

В целом же, керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, изготавливаемая в настоящее время методом ЭИПС, имеет относительно низкое пропускание из-за загрязнения углеродом, которое возникает в результате контакта образца с графитовой пресс-формой. Весь потенциал метода ЭИПС для производства прозрачной керамики на основе $Y_3Al_5O_{12}$ не реализован.

Загрязнение консолидируемого материала графитом - одна из главных проблем, возникающих при производстве оптически прозрачных керамик как на основе иттрий-алюминиевого граната, так и на основе диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели **методом ЭИПС** [133,134].

В таблице 1.6 представлены сводные данные об использовании метода электроимпульсного плазменного спекания для получения прозрачной керамики на основе исследуемых в работе материалов.

1.3 Постановка цели и задач исследований

На основании проведенного анализа современного состояния разработки технологических процессов изготовления ОПКМ на основе иттрий-алюминиевого граната, алюмомагниевого шпинели и иттрий-стабилизированного диоксида циркония, в том числе с использованием методами ЭИПС (таблица 1.6), можно выделить ряд проблем, ограничивающих интенсивное развитие для этого направления в науке и технике.

До настоящего времени не разработана комплексная система, позволяющая оценить влияние различных параметров ЭИПС на эффективность спекания (процесс уплотнения) и эксплуатационные свойства (структурные, механические и оптические) оптически прозрачных керамических материалов.

Результаты исследования оптических свойств в известных опубликованных исследованиях представлены для образцов различных толщин и на различных длинах волн (таблица 1.6), что делает затруднительным корректное согласование результатов между собой.

Таблица 1.6 - Современное состояние технологии производства оптически прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония (YSZ), алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната методом ЭИПС

Материал	Светопропускание на длине волны $T_{\lambda=}$, %	Показатель поглощения на указанной длине волны, 1/см	Высота, мм	Источник
YSZ	$T_{\lambda=600}=42$	8,7	1	[45-47]
YSZ	$T_{\lambda=600}=32$	11,4	1	[43]
YSZ	$T_{\lambda=600}=48$	8,6	0,85	[48]
YSZ	$T_{\lambda=600}=35$	10,5	1	[50]
YSZ	$T_{\lambda=600}=23$	24,5	0,6	[49]
YSZ	$T_{\lambda=600}=9$	48,2	0,5	[51]
$MgAl_2O_4$	$T_{\lambda=550}=70$	1,6	2	[72]
$MgAl_2O_4$	$T_{\lambda=600}=83$	1,2	1,5	[74 - 77]
$MgAl_2O_4$	$T_{\lambda=550}=75$	2,9	1	[83]
$Y_3Al_5O_{12}$	$T_{\lambda=1000}=75$	2,9	1	[130 - 126]

Отсутствуют технологические методы повышения эффективности ЭИПС исследуемых оптически прозрачных керамических материалов путём их совмещения с рациональными приёмами уплотнения – методами коллекторного или ультразвукового прессования. Термином «рациональные» в настоящей работе обозначаются способы прессования, повышающие эффективность уплотнения порошковых материалов по сравнению с традиционными схемами прессования,

реализуемыми при прочих равных условиях [135, 136]. На сегодняшний день используются лишь классические схемы одноосного прессования, либо оптимизация спекающих добавок.

Представленные выше проблемы могут быть решены путем комплексного применения ряда современных аналитических и лабораторных методик исследования структурных и эксплуатационных свойств порошков и керамик, позволяющих оценить вклад различных параметров спекания в формирование структуры керамического материала и их влияние на комплекс физико-механических и оптических свойств.

Таким образом, **целью настоящей работы является** Разработка составов и технологии оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Характеризация порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната по фазовому составу, дисперсности и морфологии для использования метода электроимпульсного плазменного спекания.

2. Исследование процессов термической и компрессионной консолидации субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната, определение условий и технологических режимов формирования образцов керамики с высокой плотностью.

3. Исследование фазового состава, морфологической и кристаллической структуры, оптических и физико-механических свойств оптически прозрачных керамических материалов, изготовленных в различных технологических режимах электроимпульсного плазменного спекания.

4. Установление зависимостей структурных, оптических и физико-механических свойств исследуемых керамических материалов от

технологических режимов электроимпульсного плазменного спекания и последующей термической обработки.

5. Разработка практических рекомендаций по эффективному применению коллекторной схемы прессования изделий при электроимпульсном плазменном спекании, обеспечивающих оптическую прозрачность изделий с повышенным фактором формы.

6. Практическая реализация технологии электроимпульсного плазменного спекания для изготовления оптических прозрачных материалов из субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

В данном разделе представлено описание использованных в диссертационной работе методик исследования порошковых и керамических материалов, и технологические особенности их производства.

В главе 1 были рассмотрены факторы оказывающее значительное влияние на светопропускание керамики. Выбор исходных материалов для изучения закономерностей формирования структуры оптически прозрачной керамики осуществлялся с учетом этим факторов. В частности, были выбраны материалы, имеющих кубическую кристаллическую решетку, поскольку в них отсутствует анизотропия оптических свойств, что делает их наиболее предпочтительными для изготовления ОПКМ, поскольку собственные излучательные характеристики прозрачной керамики

В качестве исходных компонентов для изготовления прозрачной керамики были выбраны коммерческие ультрадисперсные порошки алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$), (Baikowski Malakoff Inc., США) и иттрий-стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2(10\%Y_2O_3)$, YSZ), (TZ-10YS, TOSOH, Япония) и микродисперсный порошок прекурсор иттрий-алюминиевого граната (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$), активированный церием (ЧУИН, Китай), представляющий собой смесь оксидов иттрия, алюминия и церия.

Несмотря на то, что потенциальные области практического материала для каждого из выбранных материалов различны, в последние годы прозрачную керамику все чаще применяют в качестве матрицы при изготовлении люминесцентных материалов, которые применяются в лазерной технике и твердотельных источников света. Для активации люминесцентных свойств в матрицу вводят материал активатор в малом количестве. Обычно для лазерной техники в качестве активаторов используют переходные металлы, для твердотельных источников света - редкоземельные элементы.

В диссертационной работе в качестве активаторов люминесценции были выбраны микродисперсные порошки оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) – оксид церия (CeO_2), оксид европия (Eu_2O_3) (Неваторг, Россия), оксид тербия (Tb_4O_7) и оксид диспрозия (Dy_2O_3) (ЧУИН, Китай).

Аттестацию свойств исходных оксидных порошков проводили с использованием методов лазерной дифракции (ЛД), БЭТ-анализа (БЭТ), рентгенофазового анализ (РФА), сканирующие (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и энергодисперсионного элементного анализа (ЭДС).

Электроимпульсное плазменное спекание образцов прозрачной керамики осуществляли при различных режимах. Давление статической подпрессовки P в процессе ЭИПС, температуры спекания $T_{сп}$, скорость нагрева V_n , продолжительность изотермической выдержки τ_6 варьировались. Процесс проводили в вакууме с использованием цилиндрических пресс-формы диаметрами 14 и 20 мм выполненных из графита.

Высота образцов ОПКМ с повышенным фактором формы составила 2,5 - 5 мм, диаметр - 14,3 мм. На используемом технологическом оборудовании возможно изготовление ОПКМ толщиной до 6,5 мм. Изготовление образцов большей высоты может привести к разрушению элементов оснастки или к аварийному отключению вследствие критического повышения силы тока и допустимой мощности потребления установки. После полировки торцевых поверхностей образцов до требуемого оптического уровня чистоты и плоскопараллельности их высота уменьшалась на 1,5-2 мм, а максимальным значением фактора формы образцов MgAl_2O_4 (отношение высоты к гидравлическому радиусу) в экспериментах принято значение 0,6.

После спекания образцы последовательно шлифовали и полировали на установке Automet 300 (Buehler, Германия). Затем измеряли массу и геометрические размеры образца.

Определение плотности, физико-механических и оптических характеристик спечённых керамических образцов, рентгенофазовый анализ, исследование

зёрненной и поровой структуры выполнялось на полученных образцах, после механической полировки их торцевых поверхностей.

2.1 Характеристика исходных материалов

2.1.1. Нанодисперсный иттрий-стабилизированный диоксид циркония TZ-10YS

Порошок TZ-10YS является коммерческим промышленным ультрадисперсным порошком высокой чистоты, производимым Японской корпорацией TOSOH [137]. Порошок представляет собой высокотемпературную кубическую модификацию диоксида циркония, стабилизированную 10 мол. % оксида иттрия (YSZ).

Анализ микроснимков (рисунок 2.1а), полученных в результате сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показал, что нанопорошок YSZ состоит из агломератов первичных частиц, размерами от 36 до 184 нм и агломератов частиц размерами несколько сотен нанометров. Форма частиц - близкая к сферической.

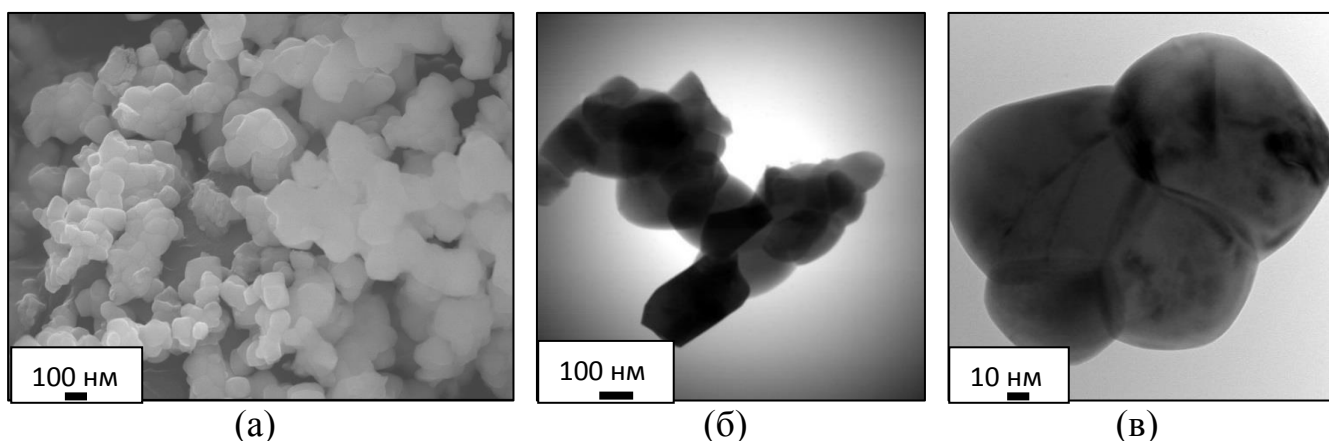


Рисунок 2.1 – Снимки (а) СЭМ-; (б, в) ПЭМ- порошка TZ-10YS (TOSOH corp., Япония)

По данным гранулометрического анализа, проведенного по методу лазерной дифракции, установлено, что частицы исследуемого нанопорошка имеют размеры от 146 нм до 1,732 мкм, средний размер - 407 нм. Распределение частиц порошка по размерам является сложным, носит бимодальный характер с логонормальным профилем. Гистограмма распределения представлена на рисунке 2.2а. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составила 5,57 м²/г, что в сферическом

приближении соответствует диаметру частиц 179 нм, что хорошо согласуется с результатами лазерной дифракции и позволяет определить степень агломерации порошка в пределах 3. Некоторые расхождения между данными о среднем размере частиц, полученными различными методами, объясняются отклонением формы от сферической и агломерацией первичных частиц нанопорошка, что визуально подтверждается результатами СЭМ.

Анализ микроснимков (рисунок 2.1б, в), полученных в результате просвечивающей электронной микроскопии, подтвердил предположения об агломерированности порошка, сделанные на основе данных лазерной дифракции и БЭТ-анализа.

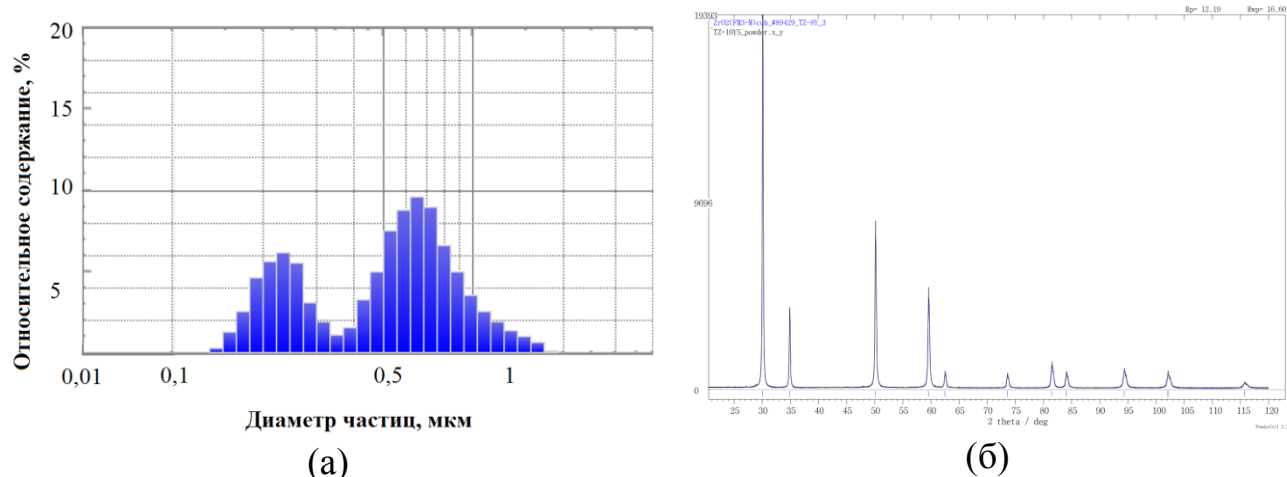


Рисунок 2.2 – (а) гистограмма распределения частиц порошка по размерам TZ-10YS; (б) экспериментальная и эталонная рентгенограмма порошка TZ-10YS

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исследуемый порошок полностью состоит из кубического диоксида циркония. Экспериментальная и эталонная рентгенограммы порошка TZ-10YS представлены на рисунке 2.2б. Посторонних примесей в порошке не обнаружено. Анализ уширения рефлексов рентгенограммы позволил определить средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) - 226 нм.

Энергодисперсионный элементный анализ подтвердил отсутствие примесей и содержание связанных кислородом элементов, соответствующих ZrO_2 стабилизированному 10 мол. % Y_2O_3 .

2.1.2. Нанодисперсная алюмомагниева шпинель S30CR

Порошок S30CR - коммерческий промышленный ультрадисперсный порошок алюмомагниева шпинели, производства компании Baikowski SA (Франция) [138].

Анализ СЭМ-снимков (рисунок 2.3а), показал, что исследуемый порошок состоит из первичных частиц размерами от 20 до 273 нм с формой, близкой к сферической. На полученных изображениях наблюдаются как первичные частицы, так и агломераты размерами от десятков до нескольких сотен нанометров.

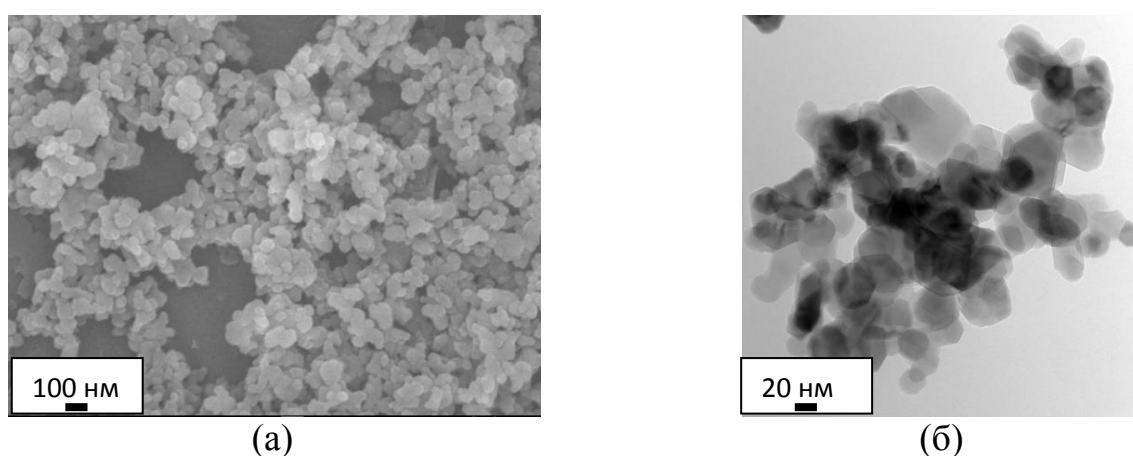


Рисунок 2.3 – Снимки (а) СЭМ-; (б) ПЭМ- порошка $MgAl_2O_4$ S30CR, (Baikowski SA, Франция)

По данным лазерной дифракции порошок состоит из частиц размерами от 179 нм до 1,732 мкм; средний размер частиц - 371 нм. Распределение частиц порошка по размерам – бимодальное. Гистограмма распределения частиц исследуемого порошка по размерам представлена на рисунке 2.4а. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составила 24,99 м²/г, что в сферическом приближении соответствует диаметру частиц 67 нм и хорошо согласуется с результатами лазерной дифракции. Степень агломерации порошка в пределах 5,5. Некоторые расхождения между данными о среднем размере частиц, полученными различными методами, объясняется отклонением формы от сферической и агломерацией первичных частиц нанопорошка, что визуально подтверждается результатами СЭМ.

Анализ ПЭМ-снимков (рисунок 2.3б, в), подтвердил предположения о некоторой, об агломерации порошка, сделанные на основе данных лазерной дифракции и БЭТ-анализа.

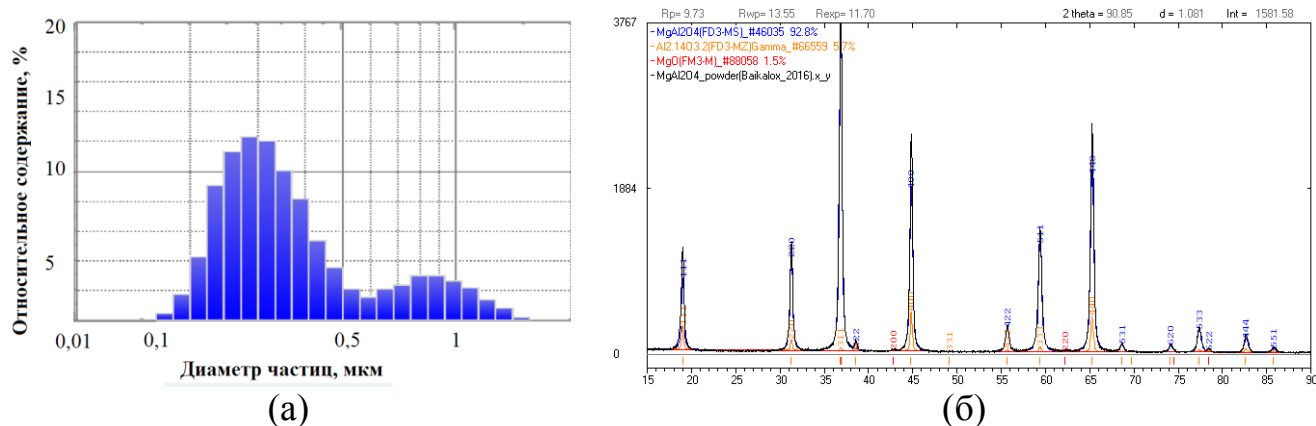


Рисунок 2.4 – (а) гистограмма распределения частиц порошка алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$; (б) экспериментальная и эталонная рентгенограмма порошка $MgAl_2O_4$

Содержание связанных кислородом элементов исходного нанопорошка соответствует стехиометрическому составу алюмомагниевого шпинели (MgO – 28,2 %; Al_2O_3 – 71,8 %), что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа. Посторонних примесей не обнаружено.

Рентгенограмма порошка представлена на рисунке 2.4б. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исследуемый нанопорошок состоит из стехиометрической алюмомагниевого шпинели, а также обнаружил несоответствующее соотношение интенсивностей рефлексов, что может быть связано с содержанием в порошке остаточных фаз оксида алюминия и оксида магния в пределах до 5,7 мол. % и до 1,5 мол. %, соответственно. Анализ уширения рефлексов рентгенограммы методом Холла-Вильямсона позволяет определить средний размер областей когерентного рассеяния основной фазы в пределах до 37 нм, что хорошо согласуется с результатами лазерной дифракции и, наряду с комплексом данных других анализов, позволяет определить степень агломерации порошка в пределах 5,5.

2.1.3. Микродисперсный прекурсор иттрий-алюминиевого граната

Микродисперсный порошок прекурсор иттрий-алюминиевого граната активированного церием получен в Чунцинском университете науки и искусств

(ЧУИН) методом твердофазного синтеза [139]. Он представляет собой механическую смесь оксидов иттрия и алюминия в соотношении 3:5, соответствующем стехиометрическому составу $Y_3Al_5O_{12}$, и оксида церия в количестве 0,06 мол. %.

Анализ микроснимков (рисунок 2.5а) показал, что исследуемый порошок состоит из частиц неправильной формы размерами от 460 нм до 24,5 мкм, имеет высокую степень равномерности распределения частиц оксидов иттрия и алюминия в объеме смеси.

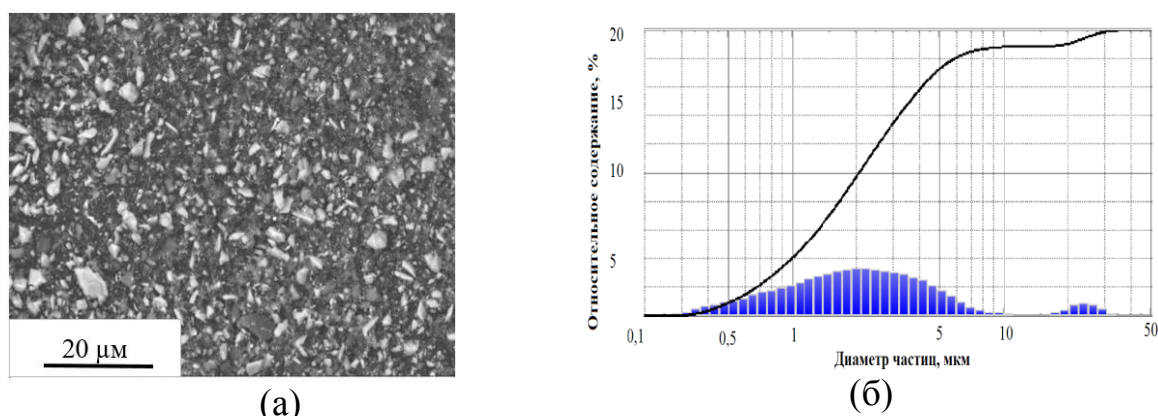


Рисунок 2.5 – (а) СЭМ-микроснимок порошковой смеси оксидов иттрия, алюминия и церия (ЧУИН, Китай); (б) гистограмма распределения частиц по размерам YAG

По данным гранулометрического анализа, проведенного по методу лазерной дифракции, установлено, что структурные элементы исследуемого порошка прекурсора имеют размеры от 271 нм до 31,05 мкм, средний размер – 2,01 мкм. Распределение частиц порошка по размерам является сложным, носит бимодальный характер. Гистограмма распределения частиц порошка по размерам представлена на рисунке 2.5б. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составила $19,44 \pm 0,23$ м²/г. Некоторые расхождения между данными о среднем размере частиц, полученными различными методами, объясняется отклонением формы от сферической и агломерацией первичных частиц порошка.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исследуемый порошок состоит из смеси оксидов алюминия и иттрия. Концентрация CeO_2 в порошке, ниже предела чувствительности прибора, в связи с этим нельзя точно оценить его количество.

Элементный анализ, проведенный методом ЭДС, подтвердил, что исследуемый порошок состоит из механической смеси оксидов алюминия, иттрия, церия. Примесей не обнаружено.

2.1.4. Микродисперсные оксиды редкоземельных элементов

Порошок оксида церия. Анализ микроснимков порошков оксидов редкоземельных элементов (рисунок 2.6) показал, что порошок CeO_2 состоит из первичных частиц размерами от 67 до 124 нм; порошок Eu_2O_3 состоит из первичных частиц размерами от 66 до 210 нм; порошок Tb_4O_7 состоит из первичных частиц размерами от 260 нм до 1,2 мкм. Порошки преимущественно состоят из жёстко сцепленных плотных агломератов, размерами от нескольких сотен нанометров до десятков микрон. Форма частиц порошков отклоняется от сферической.

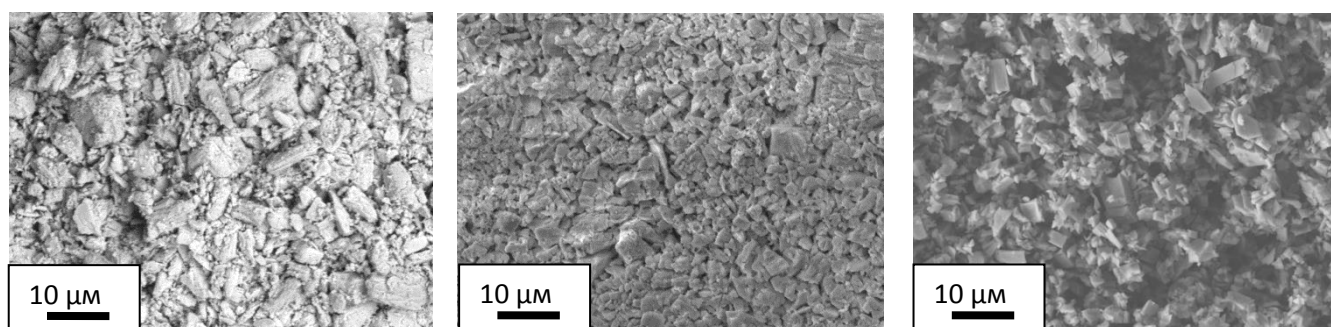


Рисунок 2.6 – СЭМ-микроснимки порошков оксидов редкоземельных элементов: (а) CeO_2 , (б) Eu_2O_3 , (в) Tb_4O_7

В таблице 2.1 представлены результаты характеризации частиц порошков по данным сканирующей электронной микроскопии (средний диаметр частиц $D_{СЭМ}$), лазерной дифракции (средний диаметр частиц $D_{ЛД}$), БЭТ (Удельная площадь поверхности $S_{уд}$).

Таблица 2.1. Характеристики порошков оксидов редкоземельных элементов

Порошок	$D_{СЭМ}$, мкм	$D_{ЛД}$, мкм	$S_{уд}$, м ² /г
CeO_2	3,3	0,55	10,92
Eu_2O_3	4,5	4,88	6,51
Tb_4O_7	4,23	4,12	5,62

По результатам рентгенофазового и элементного анализа посторонних примесей в исследуемом порошке не обнаружено.

2.2. Методы исследования и методики определения свойств

2.2.1 Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ проводился по методу лазерной дифракции на установке SALD-7101 (Shimadzu, Япония) по стандартной методике ГОСТ Р 8.777-2011 «Определение состава аэрозолей и взвесей».

Лазерный анализатор размеров частиц состоит из трёх блоков: пробоотборник, измерительный блок, включающего в себя полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 375 нм, детектор рассеянного излучения, измерительную кювету, коллиматора и системы конденсорных линз; блок управления, состоящий из персонального компьютера со специализированным программным обеспечением.

Для проведения анализа подготавливается водная суспензия, содержащая 1 мг исследуемого порошка. В процессе измерения суспензия помещается в пробоотборник, где перемешивается и дезагрегируется ультразвуковым активатором, из которого прокачивается насосом через стеклянную измерительную кювету. Кювета просвечивается полупроводниковым лазером, излучение которого рассеивается на частицах исследуемого порошка и попадает на детектор, фиксирующий дифракционную картину рассеянного излучения. По зарегистрированным детектором данным строится гистограмма распределения частиц по размерам в диапазоне от 10 нм до 300 мкм.

2.2.2. Анализ удельной поверхности

Определение удельной поверхности порошков проводилось по методу Брунауэра-Эммета-Теллера на установке Сорби-М (МЕТА, Россия).

Измерение проводится по методу БЭТ, при четырех различных составах газовой смеси, соответствующих четырем парциальным давлениям газа адсорбата. Газом-адсорбатом является газообразный азот высокой чистоты, газом носителем – гелий высокой чистоты.

По результатам измерения получают экспериментальную зависимость объёма газа-адсорбата, поглощённого исследуемым образцом, от парциального

давления при постоянной температуре, с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности по формуле 2.1:

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m C \cdot P_0}, \quad (2.1)$$

где V – объём газа, поглощенного одним граммом образца; V_m – объём газа – адсорбата для одного грамма образца (удельная ёмкость монослоя) в нсм³, приведенное к стандартным условиям, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии все поверхности молекулами газа-адсорбата; C – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры.

Допуская, что частицы исследуемого порошка имеют форму, близкую к сферической, на основе полученных данных, можно определить средний размер частиц порошка по формуле (2.2):

$$d_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{y\delta}}, \quad (2.2)$$

где d_{cp} – диаметр частицы, ρ – теоретическая плотность исследуемого материала; $S_{y\delta}$ – удельная поверхность образца.

Метод БЭТ использует низкотемпературную адсорбцию, позволяет получить данные о среднем размере частиц порошка, в том числе, находящихся в агломератах. Метод лазерной дифракции использует эффект оптической дифракции, и не разделяет структурные элементы порошка на частицы или агломераты. Эта особенность используемых методов позволяет определить степень агломерации nD исследуемого порошка как отношению средних размером частиц D , определенного методом ЛД, к среднему размеру частиц d_{cp} определенному методом БЭТ:

$$nD = \frac{D}{d_{cp}} \quad (2.3)$$

2.2.3. Рентгенофазовый анализ

Исследование кристаллической структуры и фазового состава исследуемых материалов проводилось методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Режим съемки: на отражение;

излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1,5406 Å; диапазон углов от 10 до 120°, шаг 0,02°, экспозиция 2 секунды при постоянном токе 30 мА и напряжении 40 кВ.

По результатам анализа исследовались тип и параметры кристаллической структуры материала. Методом Холла-Вильямсона, по уширению физического профиля рефлексов рентгенограммы, оценивались средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величина относительных микронапряжений кристаллитов. Расчёт параметров кристаллической структуры проводился при помощи свободно распространяемого программного обеспечения Powder Cell 2.4 с использованием международной кристаллографической базы PDF-4 [140].

2.2.4. Анализ морфологии и элементного состава

Изучение морфологических характеристик исследуемых материалов осуществлялось на поверхности их скола по данным сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии на приборах JSM-7500 FA, JEM-2100 F (Shimadzu, Япония) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Анализ полученных изображений проводился при помощи свободно распространяемого программного обеспечения ImageJ. Определялся средний размер, форма частиц порошка; средний размер зёрен и пор керамики, их распределение по размерам [141].

Элементный состав и наличие посторонних примесей определялись методом энергодисперсионного анализа при помощи специальной приставки к сканирующему электронному микроскопу, которая с точностью до 0,01 мас. % позволяет определить содержание того или иного химического элемента в диапазоне энергий характеристического излучения от бора до урана. Это позволяет проводить достоверную количественную оценку чистоты материала, что особо важно при производстве ОПКМ.

Данные, полученные по результатам электронной микроскопии, использовались для входного контроля исходных порошковых материалов, контроля сохранения их чистоты в ходе технологических процессов, для первичной оценки размеров структурных элементов консолидированных

материалов, оценки формирования структуры материала после проведения электроимпульсного плазменного спекания.

2.2.5. Определение реологических свойств

Изучение реологических свойств исследуемых порошковых материалов проводили на основании механистической модели прессования порошков, предложенной и обоснованной в [135]. Уплотнение порошка в закрытой жесткой пресс-форме, исходя из основных положений этой модели, сопровождается пластической деформацией, процессами укладки и перераспределения структурных элементов прессуемого материала. Эти процессы непрерывно действуют на протяжении необратимого уплотнения порошкового тела. Их вклад, на различных этапах прессования, изменяется.

Границы наступления и окончания различных этапов процесса прессования характеризуются количественными величинами: конкретными значениями плотности и давления для каждого материала, и могут быть определены на основе коэффициентов безразмерного уравнения прессования логарифмической формы (2.4) [135].

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P_{np}}{P_{кр}} \right) + 1, \quad (2.4)$$

где ρ – относительная плотность порошкового тела в долях единицы, b – коэффициент, характеризующий интенсивность уплотнения порошкового тела под действием давления прессования, P_{np} – давление прессования, $P_{кр}$ – условная величина критического давления прессования, при котором достигается беспористое состояние порошкового тела. Коэффициенты уравнения прессования для различных порошковых материалов и условий их консолидации определяются аппроксимацией экспериментальных кривых уплотнения методом наименьших квадратов.

В рамках используемой механистической модели, сопоставление простейших характеристик, позволяет оценить реологические свойства порошкового тела и условия его прессования. Этими характеристиками являются уплотняемость (интенсивность уплотнения), равная коэффициенту b уравнения прессования

(2.4), а также прессуемость Π (2.5), равная величине, обратной произведению интенсивности уплотнения и критического давления прессования:

$$\Pi = \frac{1}{P_{кр} \cdot b} \quad (2.5)$$

Анализ экспериментальных данных полученных в процессе прессования исследуемых порошков в различных условиях, позволяет определить оптимальные режимы их консолидации.

Для описания процесса консолидации и исследование реологических характеристик порошкового тела в процессе ЭИПС использовалось известное безразмерное уравнение прессования в логарифмической форме (2.4). Допуская, что минимальное сопротивление деформации может быть достигнуто при некоторой температуре свободного течения материала $T_{кр}$, это уравнение необходимо дополнить аналогичной по форме зависимостью от величины текущей относительной температуры ($T/T_{кр}$) с постоянным коэффициентом n , характеризующим скорость изменения плотности с ростом температуры [36, 142]:

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P_{np}}{P_{кр}} + \left[\frac{T_{np}}{T_{кр}} \right]^n \right) + 1 \quad (2.6)$$

Описание процесса спекания уравнением (2.6) согласуется с экспериментом при ИПС с монотонным изменением температуры при постоянном давлении подпрессовки и позволяет определить оптимальный диапазон сочетания технологических режимов ИПС, их изменений во времени и влияние таких режимов на плотность керамики [36].

2.2.6. Дилатометрический анализ

Определение первичного диапазона поиска оптимальных температур спекания и изменения линейных размеров, исследуемых порошковых материалов в работе проводилось при помощи механического дилатометра DIL 402E/7/G-Ру (NETSCH, Германия).

Общая схема дилатометра представлена на рисунке 2.7. Прибор состоит из печи, держателя и толкателя образца. Исследуемый образец помещается в

толкатель, фиксирующий изменение линейных размеров. Держатель и толкатель выполнены из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Контроль температуры осуществляется термопарой, подведенной к образцу. Измерение проводится в атмосфере аргона.

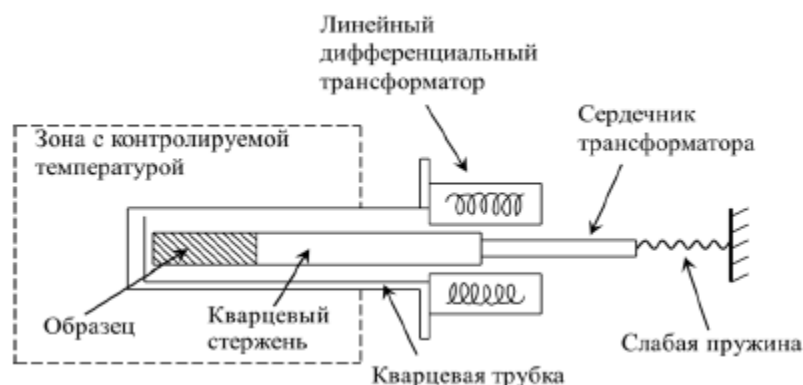


Рисунок 2.7 – Общая схема измерительной ячейки дилатометра

Для дилатометрических измерений были подготовлены образцы цилиндрической формы высотой, диаметром 10 мм и массой $\sim 0,3$ г. Для учета расширения оснастки проводили измерение эталонного образца. Затем с помощью встроенного пакета программ Proteus Analysis вычитали эти данные их экспериментальной кривой, полученной для образцов исследуемых в работе. Все измерения проводили в среде аргона или азота в диапазоне температур от $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $1650\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Температуры начала и конца спекания, линейная усадка определялись при помощи программ Proteus Analysis. Аналогичные величины можно определить при помощи встроенного программного обеспечения на установке ЭИПС. Более подробное описание представлено в разделе 2.3.3.

2.2.7. Определение плотности образцов

Плотность определяли геометрическим методом, путём прямого измерения линейных размеров образцов цифровым толщиномером ID F-150 (Mitutoyo, Япония) с точностью 0,001 мм и массы образца на цифровых весах ВЛТЭ-150 (Россия) с точностью 0,001 г. Плотность рассчитывали по формуле (2.7):

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h}, \quad (2.7)$$

где ρ – плотность образца, $\text{г}/\text{см}^3$; m – масса образца, г; d – диаметр образца, см^2 ; h – высота образца, см.

Относительная плотность ($\rho_{отн}$), в настоящей работе, определяется как отношение плотности образца (ρ) к его теоретической плотности ($\rho_{теор}$).

В качестве теоретических значений плотности для исследуемых ОПКМ принимаются величины, представленные в разделе 1.1.

Погрешность измерения плотности в диссертационной работе составляет $\pm 0,5$ %, кроме тех мест, где погрешность измерения плотности приведена отдельно.

2.2.8. Определение физико-механических и оптических свойств образцов

Микротвердость измеряли на ультрамикротвердомере DUN-211S (Shidmazu, Япония) путем индентирования алмазной четырёхгранной пирамидкой Виккерса с углом при вершине 136° под нагрузкой 1,961 Н, микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, Россия) под нагрузкой 1,961 Н и 4,930 Н и макротвердомере ТП-7Р-1 (ЛОМО, Россия) под нагрузкой 49 Н по ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников».

Определение модуля продольной упругости при вдавливании и коэффициента текучести материала под нагрузкой проводили на ультрамикротвердомере DUN-211S (Shidmazu, Япония) с использованием четырёхгранной алмазной пирамидки Виккерса.

Расчет критического коэффициента интенсивности напряжений проводили по формуле Ниихары [143] измерением линейных размеров радиальных трещин, образующихся в местах приложения нагрузки, с учетом прочностных и упругих характеристик исследуемого материала.

Определение оптических свойств образцов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (190-1100 нм), (ЛОМО, Россия).

В качестве критериев оптимизации режимов ЭИПС в настоящей работе использовали постоянные коэффициенты аппроксимации показателя ослабления μ для текущего значения длины волны λ излучения, проходящего через прозрачную керамику. Показатель ослабления μ для рассеивающих сред

определялся, как D/h и приравнивался к соотношению, предложенному в работе [144]:

$$\mu = \frac{D}{h} \equiv \frac{1}{k \cdot \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) + h_{0.1}} \quad (2.8)$$

где D - оптическая плотность; h - толщина материала; k - коэффициент, характеризующий интенсивность нарастания светопропускания с увеличением длины волны λ ; $h_{0.1}$ - толщина материала, на которой поток проходящего излучения с заданной длиной волны λ_i падает в 10 раз. В отличие от $h_{0.1}$, величина коэффициента k не зависит от опорной длины волны, но определяет условное положение границы пропускания образца.

В роли количественных критериев объективной оптимизации режимов ЭИПС могут выступать постоянные коэффициенты уравнения на заданной (опорной) длине волны λ_0 .

Максимальные значения постоянных коэффициентов аппроксимации характеризуют образцы с лучшими оптическими свойствами, а их произведение является комплексным параметром качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр пропускания образцов ОПКМ.

2.3. Методы изготовления оптически прозрачных керамических материалов

Изготовление керамических образцов проводили методами холодного статического прессования и ультразвукового прессования [35] с последующим спеканием на воздухе; методом электроимпульсного плазменного спекания с использованием схем одноосного и коллекторного прессования [35].

2.3.1. Компактирование исходных порошков

Известно [135], что одним из определяющих факторов, влияющих на конечные свойства керамических изделий, является процесс компактирования порошковых заготовок.

Наиболее простым и доступным методом компактирования порошковых материалов является холодное статическое прессования. Данная технологическая процедура наиболее универсальна и предшествует свободному спеканию изделий.

Главным недостатком данного метода является неравномерное распределение плотности в объеме порошкового тела. Причиной этого является потеря усилия прессования на преодоление сил пристенного трения, развитого в местах контакта порошка и стенок пресс-формы.

Снизить воздействие сил пристенного и межчастичного трения, а так же повысить плотность упаковки частиц возможно при помощи метода ультразвукового прессования, который реализуется следующим образом: к прессуемому порошку через матрицу-волновод подводятся ультразвуковые (УЗ) колебания. Их частота определяется собственной резонансной частотой акустической системы (обычно, находится в диапазоне 20 - 24 кГц) и зависит от геометрии матрицы. Амплитуда колебаний внутренней стенки матрицы находится в диапазоне от 2 до 20 мкм, задается выходным напряжением УЗ-генератора. Одновременно с УЗ-воздействием проводится прессование. Для этих целей в диссертационной работе были использованы автоматический пресс ИП-500 АВТО (ЛОМО, Россия) и ультразвуковой генератор УЗГ2-22 (Ультрарезонанс, Россия).

К прессуемому порошку, УЗ-колебания подводятся через матрицу-волновод от двух магнитострикционных преобразователей ПМС-15. Изображение пресс-формы в сборке представлено на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением УЗ-колебаний, используемая в работе

2.3.2. Свободное спекание образцов

В процессе спекания происходит уплотнение консолидируемого материала, сопровождающееся изменением его линейных размеров и уменьшением пористости.

Свободное спекание порошковых компактов, а также термический отжиг керамических образцов после электроимпульсного плазменного спекания проводились в высокотемпературной печи LHT 02/18 (Nabertherm, Германия) на воздухе.

Схема изготовления керамики на основе исследуемых порошков представлена на рисунке 2.9.

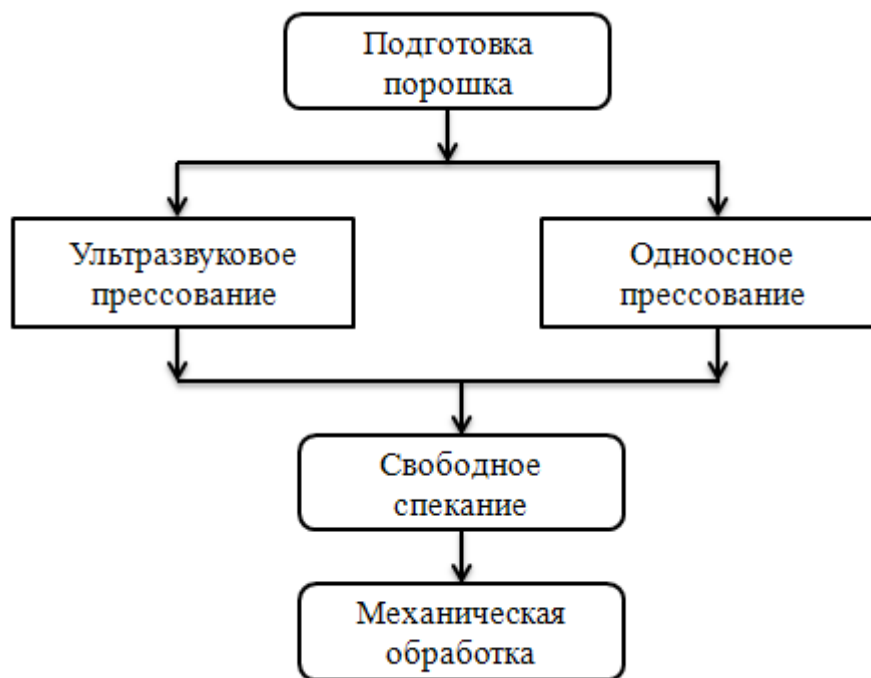


Рисунок 2.9 – Схема изготовления светопропускающей керамики на основе порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната

2.3.3. Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС)

Электроимпульсное плазменное спекание керамических образцов проводили на установке SPS 515S (Syntex Inc., Япония). Процесс изготовления образцов методом ЭИПС состоит из следующих этапов:

1. Подготовка графитовой пресс-формы. Внутренний диаметр (полость) пресс-формы составляет 14,4 мм, высота – 40 мм; диаметр пуансонов – 14 мм, высота 40 мм. Для исключения припекания частиц консолидируемого материала к формообразующим поверхностям пресс-формы использовали графитовую бумагу толщиной 0,2 мм, в качестве буфера.

2. Подготовка порошковой навески. Массу порошковой навески определяли, исходя из предположения, что спеченный образец будет иметь теоретическую плотность. Задавая требуемые геометрические размеры, можно определить массу порошковой навески, требуемой для достижения необходимого объема, по формуле 2.7:

$$\rho = \frac{m_n}{S \cdot h} \Rightarrow m_n = \rho \cdot S \cdot h, \quad (2.9)$$

где, ρ – плотность образца, г/см³, равная теоретическому значению; m_n – масса навески, г; S – площадь поверхности образца, см²; h – высота образца, см.

Подготовленную порошковую навеску засыпали в полость пресс-формы и закрывали вторым пуансоном.

3. Спекание керамических образцов. Контроль температуры в процессе электроимпульсного плазменного спекания осуществляли при помощи оптического пирометра. Измерение проводили на боковой поверхности матрицы пресс-формы на дне специального технологического отверстия. Для минимизации тепловых потерь во время нагрева пресс-формы использовали графитовый войлок, которым закрывали все внешние поверхности пресс-формы, кроме технологического отверстия для пирометра.

Пресс-форму в сборе помещали в рабочую камеру установки, затем откачивали воздух. Для надежного контакта токоведущих поршней толкателей установки и элементов пресс-формы, к последним прикладывалось минимальное начальное усилие прессования величиной 3 кН. На панели управления установкой задавали параметры спекания: температура спекания, скорость нагрева, усилие прессования, время изотермической выдержки, скважность импульсов электрического тока. В процессе спекания, в режиме реального времени контролируются и записываются 6 параметров: перемещение пуансонов (мм); усилие прессования (кН); температура (°C); сила тока (А); напряжение (В); остаточное давление в вакуумной камере (Па). Полученные данные использовали для анализа процессов электроимпульсного плазменного спекания ОПКМ и поиска оптимальных режимов консолидации.

После завершения программы спекания пресс-форма остывала до комнатной температуры. Затем в рабочую камеру напускали воздух и открывали камеру. Пресс-форму в сборе извлекали из рабочей камеры. Из графитовой пресс-формы образец извлекали на ручном прессе.

На рисунке 2.10 представлена схема изготовления ОПКМ из исследуемых порошков.

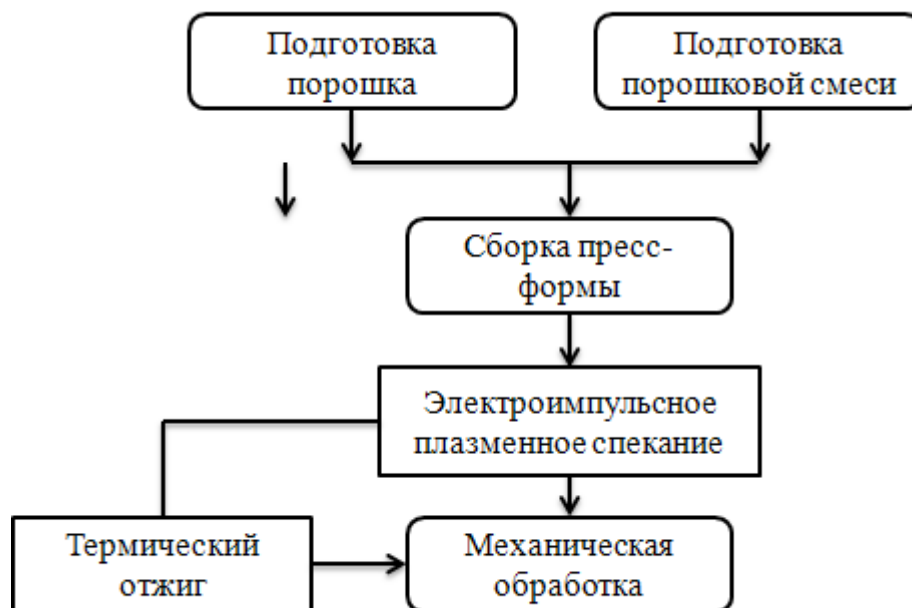


Рисунок 2.10 – Схема изготовления оптически прозрачных керамических материалов на основе порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната методом электроимпульсного плазменного спекания

2.4. Методология диссертационного исследования

Основные проблемы теории и практики процессов получения ОПКМ были выявлены в ходе анализа их современного состояния, а также при оценке практического и научного опыта. Методологическая схема диссертационного исследования представлена на рисунке 2.9



Рисунок 2.9 – Методологическая схема диссертационного исследования

Методология работы основана на рабочей гипотезе, что для достижения комплекса наилучших оптических и физико-механических свойств оптически прозрачных керамических материалов следует применять высокочистые наноразмерные и субмикронные порошки иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната с кубической кристаллической решеткой и обеспечивать их быструю консолидацию для формирования совершенных межзёренных границ без сегрегированных примесей, с предотвращением интенсивного роста зёрен. Наилучшее сочетание структурных, оптических и механических характеристик каждого ОПКМ достигается при оптимальных режимах ИПС (скорость нагрева, температура и длительность спекания, давление прессования), режимах последующего термического отжига (температура, длительность). Рабочая гипотеза состоит в том, что достичь высокой оптической прозрачности (более 50%) керамики возможно в случае, когда концентрация остаточных пор не превышает 100 ppm (0,01%), а размеры этих пор меньше длины волны оптического излучения (200 нм – длина волны УФ).

3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ КОНСОЛИДАЦИИ

В разделе представлены результаты исследований процессов консолидации порошков методами прессования с последующим спеканием на воздухе. Изучено влияние давления прессования, температуры спекания и ультразвукового воздействия на процессы уплотнения порошкового материала, определена плотность полученных образцов.

3.1. Исследование параметров компактирования дисперсных компонентов для изготовления оптически прозрачных керамических материалов

Исследование реологических свойств исходных порошковых материалов в процессах их уплотнения в закрытых жестких пресс-формах проводили по методике построения кривых уплотнения с последовательными разгрузками, описанной в [135]. Методика позволяет определить зависимость деформации материала от приложенного давления на одном образце. Полученная кривая аппроксимируется уравнением прессования, коэффициенты которого отражают реологические свойства уплотняемого порошкового тела. В рамках данной модели, уплотнение порошка в закрытой жесткой пресс-форме сопровождается двумя основными процессами: перераспределением и укладкой структурных элементов порошка, и их пластической деформацией. Оба процесса действуют в ходе необратимого уплотнения во всем диапазоне плотности порошкового тела, а их вклад на различных этапах прессования изменяется.

Границы наступления и окончания различных этапов процесса прессования характеризуются количественными величинами: конкретными значениями плотности и давления для каждого материала, и могут быть определены на основе коэффициентов безразмерного уравнения прессования логарифмической формы (3.2) [135].

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P_{np}}{P_{кр}} \right) + 1, \quad (3.2)$$

где ρ – относительная плотность порошкового тела в долях единицы, b – коэффициент, характеризующий интенсивность уплотнения порошкового тела

под действием давления прессования, P_{np} – давление прессования, $P_{кр}$ – условная величина критического давления прессования, при котором достигается беспористое состояние порошкового тела. Коэффициенты уравнения прессования для различных порошковых материалов и условий их консолидации определяются аппроксимацией экспериментальных кривых уплотнения методом наименьших квадратов.

В экспериментальных исследованиях характеристик прессуемости использовали стальную цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром формирующей полости 10 мм. Кривые уплотнения исследуемых порошковых материалов, полученные по данной методике в этой пресс-форме, представлены на рисунке 3.5. Значения достоверности аппроксимации уравнением (3.2) не менее 98,5 %.

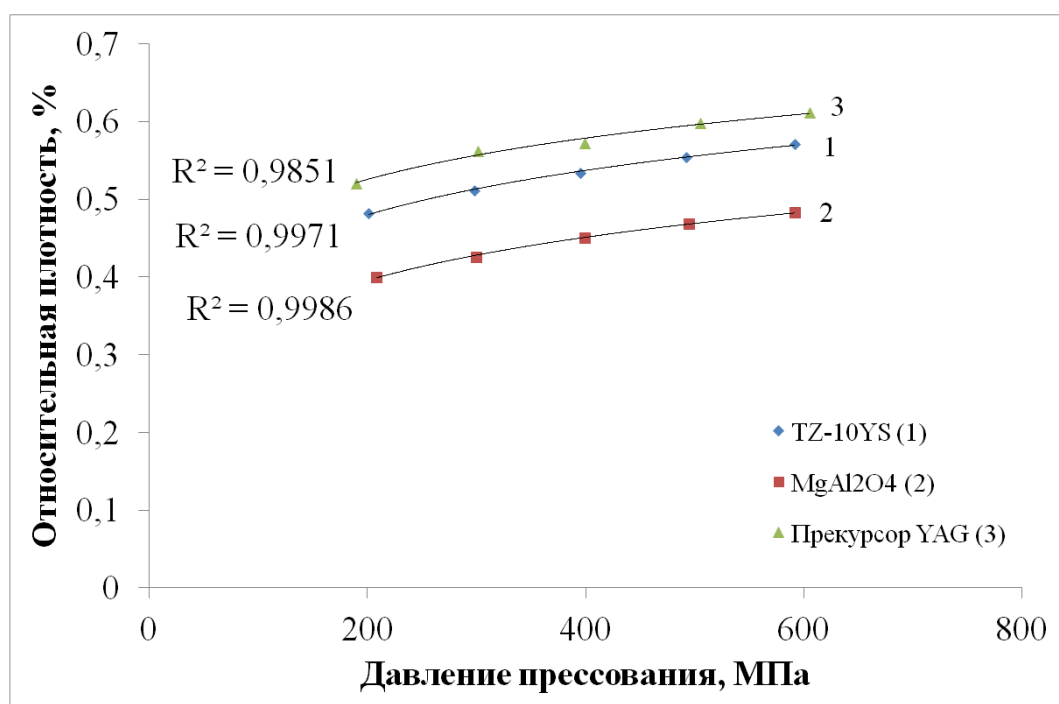


Рисунок 3.5 – Кривые уплотнения в процессе прессования порошков диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната, построенные по методике последовательных разгрузок

Коэффициенты уравнения прессования исследуемых порошков, представленные в таблице 3.2, показывают, что существенных отличий в уплотняемости этих материалов не наблюдается, а предельная величина перепада плотности в выбранном диапазоне давлений имеет одинаковый уровень и

составляет от 9 до 11 %. Однако, уровни критических давлений, обеспечивающих беспористое состояние этих материалов, а также параметры прессуемости отличаются в 20,6 раз.

Таблица 3.2. Реологические характеристики исследуемых материалов в условиях холодного прессования

Порошок	Коэффициент интенсивности уплотнения	Критическое давление прессования, МПа	Прессуемость, МПа ⁻¹
MgAl ₂ O ₄	0,08	284863	42,1×10 ⁶
ZrO ₂	0,09	76485	148,8×10 ⁶
Прекурсор Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	0,05	2814199	7,2×10 ⁶

Характеристика уплотняемости (интенсивность уплотнения), равная коэффициенту b уравнения прессования (3.2), а также прессуемость Π , равная величине, обратной произведению интенсивности уплотнения и критического давления прессования, позволяют оценить реологические свойства порошкового тела и условия его прессования:

$$\Pi = \frac{1}{P_{кр} \cdot b} \quad (3.3)$$

Где Π – прессуемость, b – коэффициент, характеризующий интенсивность уплотнения порошкового тела под действием давления прессования, $P_{кр}$ – условная величина критического давления прессования, при котором достигается беспористое состояние порошкового тела

Анализ полученных результатов показывает, что метод холодного прессования исследуемых порошковых материалов не позволяет обеспечить необходимого уровня давления, при котором можно ожидать быстрого уплотнения материала до величины, близкой к теоретической, при последующей высокотемпературной консолидации на воздухе. Для этого необходимо оборудование, обеспечивающее давление от 6 ГПа и выше. Однако, решение данной проблемы возможно путем совместного компрессионного и термического воздействия в процессе консолидации, кардинально меняющего реологические

характеристики материала снижением его предела текучести. Такое совместное воздействие реализуют методами горячего прессования или электроимпульсного плазменного спекания, в том числе, с использованием рациональных приемов прессования [35].

Исследование реологических характеристик при высокотемпературной консолидации под давлением является предметом отдельных исследований в рамках диссертации и представлены в разделе 4.

На рисунке 3.6 представлены экспериментальные кривые уплотнения исследуемых материалов. С увеличением давления прессования плотность порошковых компактов возрастает по логарифмическому закону [87, 135, 146 - 148], а поведение исследуемого материала в закрытой жесткой пресс-форме с достаточной достоверностью (не ниже 96,9%) может быть описано уравнением (3.2). Повышение давления прессования от 100 до 600 МПа обеспечивает прирост плотности $\Delta\rho_{отн}$, достигающий 8,09 - 11,72 %, в зависимости от материала.

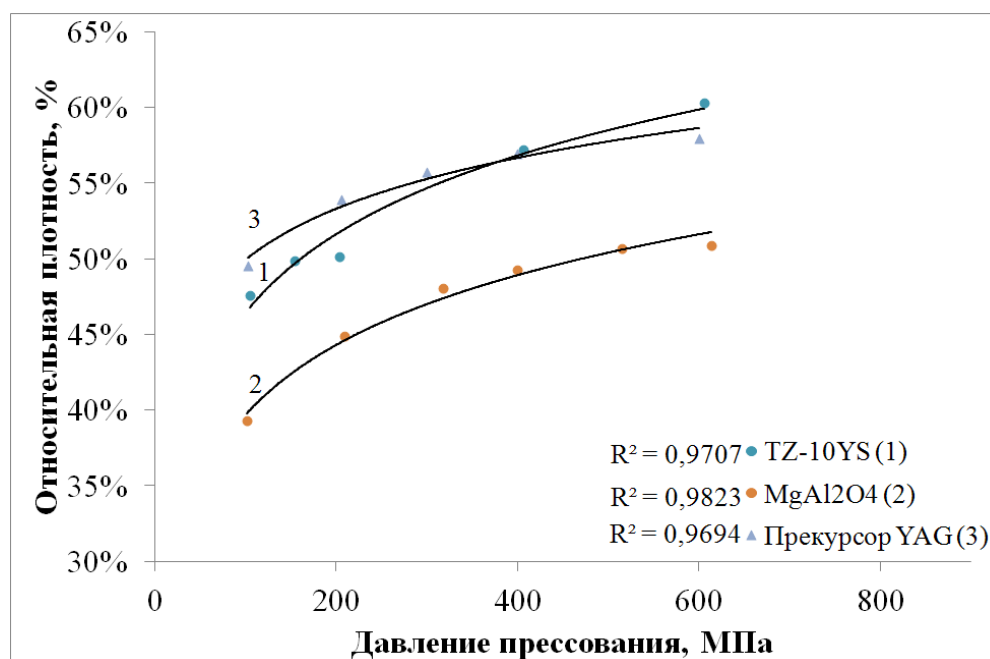


Рисунок 3.6 – Экспериментальные кривые уплотнения порошков диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната

В таблице 3.3 представлены экспериментальные результаты определения коэффициента интенсивности уплотнения $b_{эксн}$, и величины прироста плотности $\Delta\rho_{отн}$.

Таблица 3.3. Экспериментальные значения коэффициента интенсивности уплотнения, прироста плотности и характерные температуры спекания исследуемых материалов

Порошок	<i>Коэффициент интенсивности уплотнения</i>	<i>Прирост плотности, %</i>
ZrO ₂ (10 % Y ₂ O ₃)	0,0749	12,74
MgAl ₂ O ₄	0,0666	11,58
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	0,0486	11,72

3.2. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при традиционном спекании светопропускающей керамики

Спекание – это сложный процесс, протекающий при высоких температурах (около $0,7 T_{\text{плавления}}$) в порошковых материалах. В ходе спекания происходит уплотнение консолидируемого материала, проявляющееся в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости [150, 151].

Спекание порошковых материалов происходит путём диффузионного массопереноса вещества и является контролируемым процессом. Процесс диффузии осуществляется по различным путям, которые определяют механизмы спекания: поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частиц к перемычке, перенос через газовую фазу, зернограничная диффузия, объемная диффузия от границы зерна к поре и пластическая деформация [33, 150].

Не все из перечисленных механизмов приводят к усадке и уплотнению консолидируемых материалов. Так, при поверхностной и объемной диффузии с поверхности частиц к перемычке, переносе через газовую фазу происходит рост перемычки без уплотнения. Наиболее важными механизмами при спекании, приводящими к уплотнению материала являются зернограничная и объемная диффузия. Также к уплотнению приводит и пластическая деформация, вызванная движением дислокаций [33, 150].

Исследование процессов спекания иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната

проводили на основании результатов дилатометрии, представленных на рисунке 3.7.

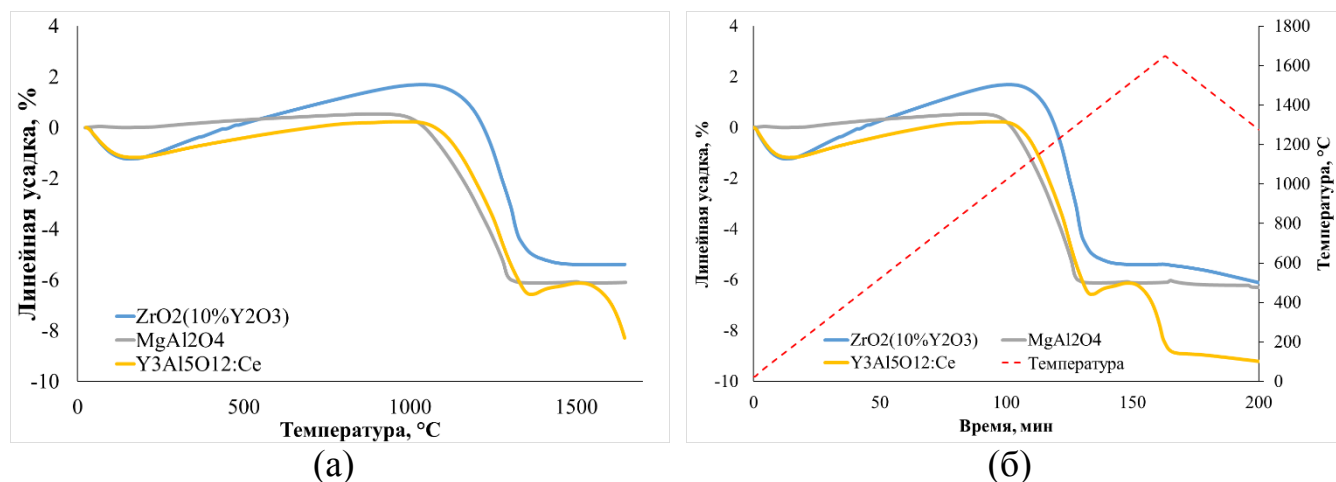


Рисунок 3.7 –Кривые дилатометрической усадки прессовок $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ при нагреве до $1650\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и остывания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Анализ полученных закономерностей линейной усадки позволил установить следующие особенности в протекании процессов спекания исследуемых материалов при нагреве до $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Усадочная кривая компактов из нанодисперсного порошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония носит одностадийный характер. В интервале температур от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $1035\text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение линейных размеров образцов $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, обусловленное термическим расширением материала. В диапазоне температур от $1035\text{ }^\circ\text{C}$ до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ увеличение линейных размеров образцов полностью компенсируется начинающими преобладать процессами консолидации; после температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ процессы консолидации начинают превалировать над процессами термического расширения материала, вплоть до температуры $1335\text{ }^\circ\text{C}$ протекает интенсивная усадка, сопровождающаяся снижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. По достижению температуры $1335\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность усадки существенно замедляется, однако не прекращается полностью вплоть до температуры $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

Усадочная кривая порошковых компактов из нанодисперсного порошка алюмомагниевого шпинели, аналогично диоксиду циркония, имеет одностадийный характер. Увеличение линейных размеров образцов $MgAl_2O_4$, обусловленное термическим расширением, происходит в интервале температур от $230\text{ }^\circ\text{C}$ до

940°C. В диапазоне температур от 940°C до 1050°C процессы спекания начинают преобладать над процессами термического расширения материала. Интенсивная усадка, сопровождающаяся снижением пористости, ростом и консолидацией зёрен, протекает вплоть до температуры 1300°C. В диапазоне температур от 1300°C до 1650°C усадка материала практически прекращается.

Процессы уплотнения в исследуемых образцах протекают с высокой интенсивностью, об этом свидетельствует то, что основная доля их усадки, приходится на неизотермическую стадию нагрева. Выраженные перегибы, которые могли бы быть связаны с фазовыми переходами отсутствуют.

В отличие от иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, усадочная кривая прекурсора иттрий-алюминиевого граната имеет двух стадийный характер. Увеличение линейных размеров образцов $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в интервале температур от 230°C до 1015°C. Процессы спекания начинают преобладать над процессами термического расширения вплоть до температуры 1100°C. Интенсивная усадка, сопровождающаяся снижением пористости, ростом и консолидацией зёрен, протекает в интервалах температур от 1100°C до 1345°C и от 1550°C до 1650°C.

В диапазоне температур от 1355°C до 1525°C процесс усадки замедляется, наблюдается увеличение линейных размеров материала. наблюдается выраженный перегиб дилатометрической кривой, обусловленный образованием фазы $Y_3Al_5O_{12}$ [152, 153].

Кажущиеся энергии активации, рассчитанные на участках активного спекания представлены в таблице 3.4. Спекание керамики из иттрий-стабилизированного диоксида циркония требует больших энергетических затрат. Значения кажущихся энергий активации активного спекания нанопорошка алюмомагниевого шпинели и микродисперсного порошка прекурсора иттрий-алюминиевого граната отличаются между собой на небольшую величину, несмотря на существенную разницу в дисперсности исходных порошковых материалов.

Таблица 3.4. Кажущаяся энергия активации активного спекания исследуемых материалов

Порошок	<i>Кажущаяся энергия активации, кДж/моль</i>
ZrO ₂ (10 % Y ₂ O ₃)	373
MgAl ₂ O ₄	167
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	174
	67

В отличие от традиционного спекания YSZ и MgAl₂O₄, в ходе высокотемпературной консолидации порошка прекурсора Y₃Al₅O₁₂:Ce происходит реакционное спекание, которое характеризуется не только уплотнением материала, но и химической реакцией образования Y₃Al₅O₁₂ из исходных оксидов [149], процесс которой протекает преимущественно за счёт диффузии алюминия в оксид иттрия в три этапа [99, 153, 154]:

1. $2Y_2O_3 + Al_2O_3 = Y_4Al_2O_9$
2. $Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 = 4YAlO_3$
3. $3YAlO_3 + Al_2O_3 = Y_3Al_5O_{12}$

3.3. Спекание светопропускающей керамики

Компактирование исследуемых порошковых материалов на основе диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, осуществляли методами холодного статического одноосного и ультразвукового прессования в стальных пресс-формах с последующим спеканием на воздухе в диапазоне температур от 1300 до 1700 °С, при давлениях от 100 МПа до 600 МПа. Длительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла от 2 до 12 часов. Фотографии образцов керамик исследуемых составов представлены на рисунке 3.8.

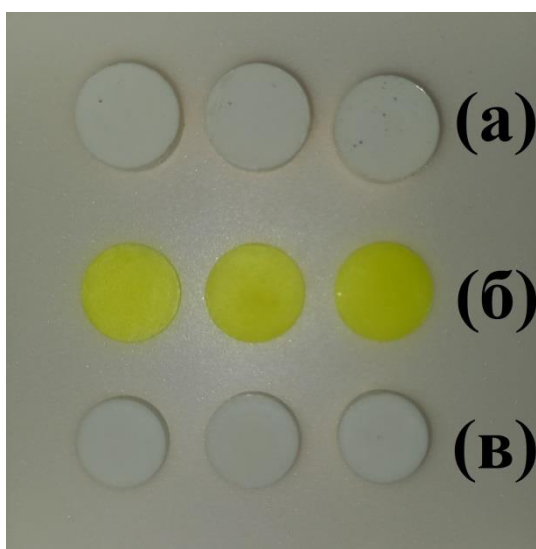


Рисунок 3.8 – Фотографии образцов светопропускающих керамических материалов на основе (а) $MgAl_2O_4$, (б) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, (в) $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ изготовленных методами прессования с последующим спеканием

3.3.1. Светопропускающая керамика на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Консолидацию порошковых материалов на основе диоксида циркония осуществляли при температурах от 1300 до 1650 °С в диапазоне давлений от 100 до 600 МПа, время изотермической выдержки варьировалось от 2 до 12 часов, скорость изменения температуры во всех экспериментах составляла 200 °С/мин.

Зависимость плотности образцов YSZ от давления прессования, после их спекания при температуре 1650 °С представлена на рисунке 3.9а. Увеличение давления прессования со 100 до 600 МПа приводит к понижению относительной плотности керамик на 3,9 %. Такое изменение плотности может быть вызвано её неравномерным распределением по объему порошкового тела во время прессования. Это могло привести к накоплению остаточных напряжений и к образованию макродефектов в процессе спекания керамики.

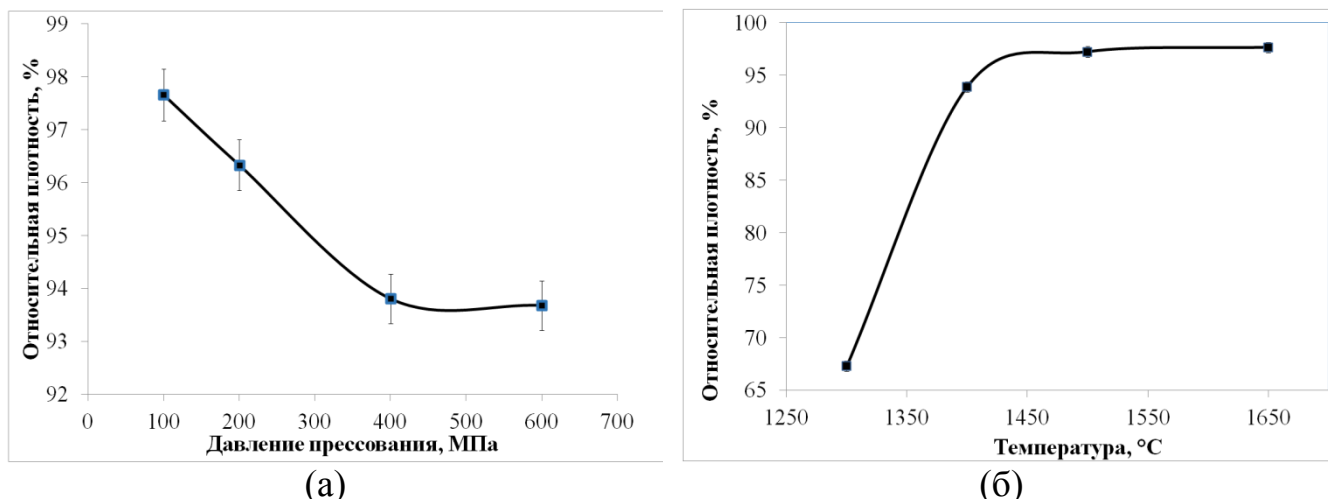


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности диоксид циркониевой керамики (ZrO₂, 10% Y₂O₃) от (а) давления прессования после спекания при температуре 1650 °С; (б) от температуры спекания, полученной при давлении 100 МПа

Зависимость плотности керамических образцов на основе YSZ от температуры спекания представлена на рисунке 3.9б. Понижение температуры спекания с 1650 °С до 1300 °С приводит к уменьшению относительной плотности с 97,7 % до 67,3 %, что свидетельствует о необходимости увеличения времени изотермической выдержки при температурах ниже 1650 °С.

Фотографии образцов, трещины и расслоения в которых были видны невооруженным глазом, представлены на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 – Визуальные дефекты в образцах диоксид циркониевой керамики (ZrO₂, 10% Y₂O₃)

Спекание при температуре 1300 °С в течение 12 часов и применение ультразвукового воздействия в процессе прессования позволило повысить плотность керамики до 97,9 - 98 %.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что керамика полностью состоит из диоксида циркония кубической модификации, посторонних примесей не обнаружено.

Исследование спектров светопропускания и оптической плотности в диапазоне длин волн от 300 нм до 1100 нм представлены на рисунке 3.11. Светопропускание в видимой области спектра на длине волны 600 нм составляет около 34% для образцов, полученных с использованием схемы одноосного статического прессования (ОСП) и около 21% для образцов, полученных с использованием ультразвукового прессования (УЗП). Наблюдается увеличение коэффициента светопропускания при переходе из видимой области спектра в ближнюю инфракрасную область примерно, на 5 %. Левая граница поглощения полученной YSZ-керамики лежит в области 400 нм.

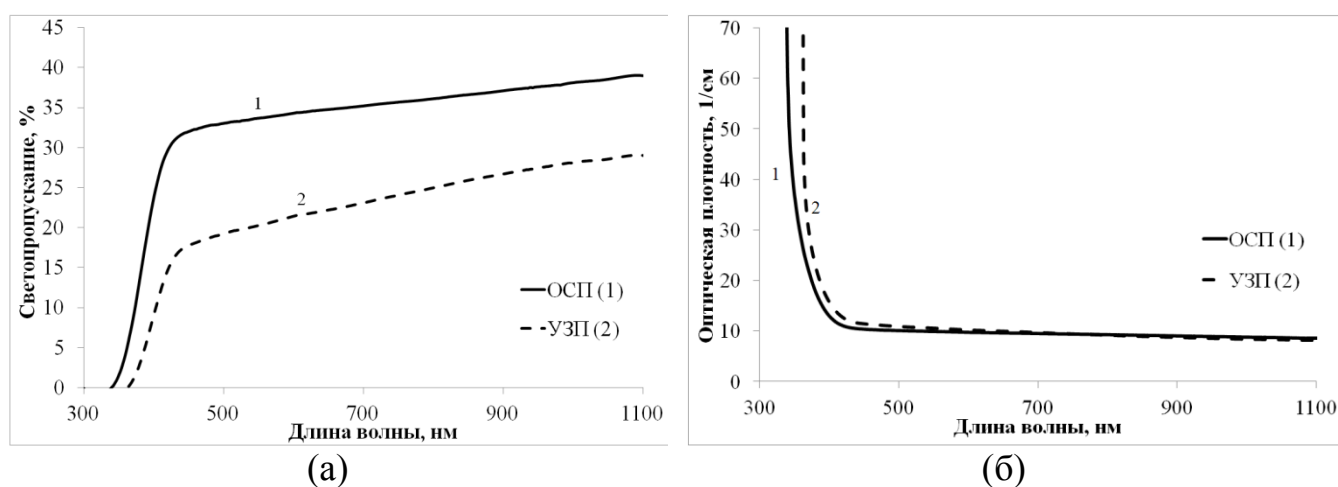


Рисунок 3.11 – Спектр светопропускания (а) и спектр поглощения (б) диоксид циркониевой (ZrO_2 , 10% Y_2O_3) керамики, изготовленной в оптимальном режиме методами одноосного прессования (ОСП) и ультразвукового прессования (УЗП)

В результате проведённого комплекса исследований диоксид циркониевой (ZrO_2 , 10% Y_2O_3) керамики на основе коммерческого нанопорошка TZ-10YS были определены технологические режимы прессования с последующим спеканием на воздухе (450 МПа при 1300 °С), при которых материал консолидируется до высокой плотности с высокой плотностью (98 %) и удовлетворительным светопропусканием (34,2 %).

Подробное обсуждение влияния ультразвукового воздействия на микроструктуру, оптические и механические характеристики диоксид циркониевой керамики представлено в статье [148].

3.3.2. Светопропускающая керамика на основе алюмомагниево-шпинели

Формование образцов светопропускающей керамики на основе алюмомагниево-шпинели проводили в диапазоне давлений прессования от 100 до 600 МПа. Спекание осуществляли в диапазоне от 1300 до 1650 °С, время изотермической выдержки составляло 2 часа, скорость изменения температуры - 200 °С/мин.

На рисунке 3.12а представлена зависимость плотности от давления прессования исследуемой АМШ-керамики, после спекания при температуре 1650 °С от давления прессования. Повышение давления прессования со 100 до 400 МПа приводит к увеличению относительной плотности керамики от 94,11 % до 96,6 %, дальнейшее повышение давления от 400 до 600 МПа приводит к понижению плотности до 92,75 %.

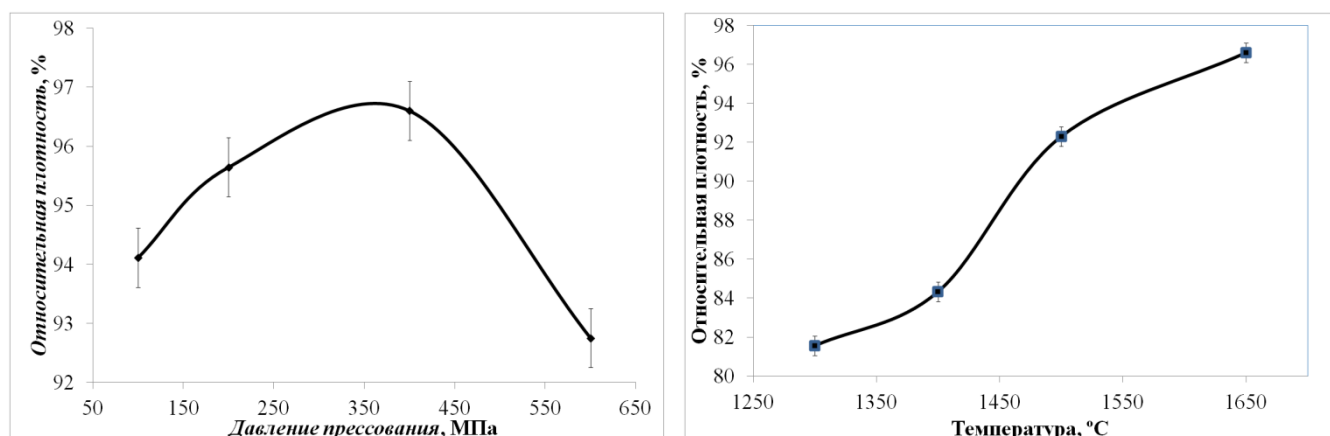


Рисунок 3.12 – Зависимость плотности керамики на основе $MgAl_2O_4$ (а) от давления прессования после спекания при температуре 1650 °С; (б) от температуры спекания, полученной при давлении 360 МПа

На рисунке 3.11б представлена зависимость плотности керамических образцов на основе $MgAl_2O_4$ от температуры спекания. Повышение температуры спекания с 1300 °С до 1650 °С приводит к монотонному увеличению относительной плотности с 81,56 % до 96,6 %, что говорит о целесообразности увеличения времени изотермической выдержки при температурах от 1300 до 1400 °С для получения высокоплотных изделий с минимальным размером зёрен.

Понижение плотности в образцах АМШ-керамики, изготовленных при давлениях выше 400 МПа, объясняется наличием трещин и расслоений (рисунок 3.13) в образцах. По-видимому, аналогично YSZ-керамике, это вызвано неравномерным распределением плотности по объему порошкового тела в процессе прессования, приводящим к накоплению остаточных напряжений и образованию макродефектов.



Рисунок 3.13 – Визуальные дефекты в образцах керамики на основе $MgAl_2O_4$

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что керамика состоит из стехиометрической алюмомагниево-шпинели кубической модификации, посторонних примесей не обнаружено.

Исследование процессов консолидации АМШ-керамики на основе коммерческого нанопорошка SC30R позволило определить **технологические режимы прессования с последующим спеканием на воздухе (300 МПа при 1650 °С)**, при которых могут быть получены **образцы светопропускающей керамики с плотностью (96,6%)**.

3.3.3. Светопропускающая керамика на основе иттрий-алюминиевого граната

Одноосное статическое и ультразвуковое прессования порошковых компактов осуществляли в диапазоне давлений от 100 до 600 МПа. Спекание проводили в диапазоне от 1550 до 1700 °С на воздухе; время изотермической выдержки составляло 8 часов; скорость изменения температуры во всех экспериментах - 200 °С/мин.

Зависимость плотности от давления прессования керамических образцов на основе иттрий-алюминиевого граната, изготовленных при температуре 1650 °С, представлена на рисунке 3.14а. Повышение давления прессования от 100 до 600 МПа приводит к небольшому увеличению плотности. Наибольшее значение

плотности (98,7 %) после спекания наблюдается у керамик, полученных под давлением 400 МПа. Из-за накопления остаточных напряжений и образования макродефектов часть образцов, изготовленных при давлениях 400 МПа, разрушалась на стадии извлечения из пресс-формы.

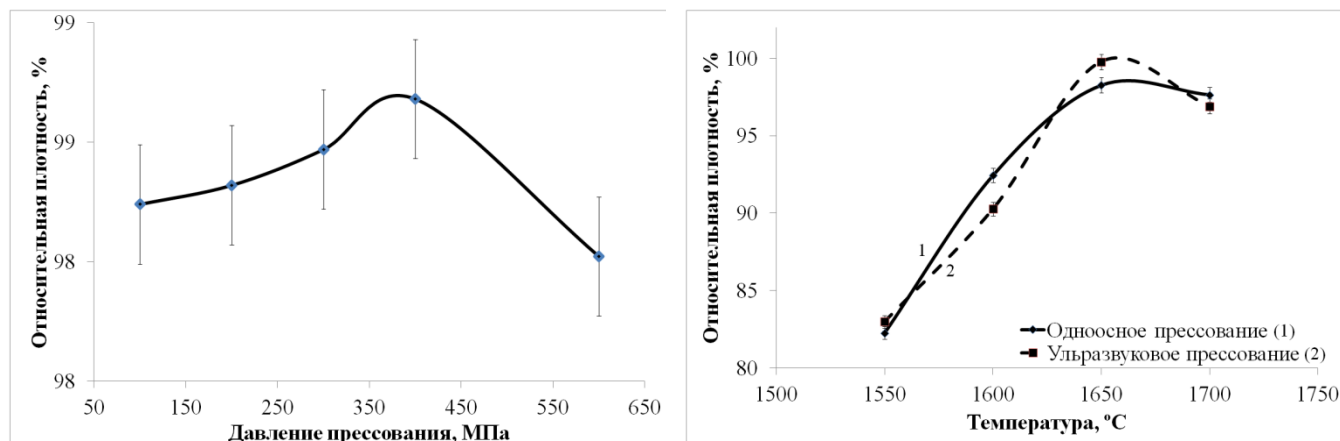


Рисунок 3.14 – Зависимость плотности керамики на основе $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (а) от давления прессования после спекания при температуре 1650 °С; (б) от температуры спекания, полученной при давлении 400 МПа.

На рисунке 3.14б представлена зависимость плотности керамических образцов на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, изготовленных методами одноосного и ультразвукового прессования с последующем спеканием на воздухе в диапазоне от 1550 до 1700 °С. Наибольшая плотность – 98,7% и 99,7% - наблюдается у образцов, полученных методами холодного статического и ультразвукового прессования, соответственно и спечённых при температуре 1650°С. Увеличение температуры спекания с 1550°С до 1650°С приводит к повышению относительной плотности образцов на 16,4 %. При дальнейшем повышении температуры спекания с 1650°С до 1700°С наблюдается уменьшение относительной плотности на 1 - 2,9 %.

Влияние ультразвукового (УЗ) воздействия при относительно низких температурах спекания 1550-1600°С выражено слабо. В полной мере влияние УЗ-воздействия можно оценить при температурах 1650°С и 1700°С. Так, относительная плотность образцов полученных методом ультразвукового прессования при температуре спекания 1650°С, на 1,1% выше, чем у образцов, полученных методом одноосного прессования с последующим спеканием при той же температуре. При температуре спекания 1700°С относительная плотность

образцов, полученных методом ультразвукового прессования – на 0,75% ниже, чем у аналогичных образцов, полученных методом одноосного прессования.

Увеличение плотности керамики, подвергнутой УЗ-воздействию в процессе компактирования, объясняется активационными эффектами ультразвукового воздействия, вследствие которых интенсифицируется рост зерна. Некоторое уменьшение плотности может быть связано с эффектом заключения пор в объеме зерна [81, 87]. Подробное влияние УЗ-воздействия на плотность, микроструктуру и механические характеристики YAG:Ce-керамики обсуждается в [87].

Стоит отметить, что несмотря на исходную дисперсность микропорошка прекурсора $Y_3Al_5O_{12}$, относительная плотность керамики из него на 0,7 – 2,1 % выше, чем у керамики, изготовленной из нанодисперсных порошков $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$, что объясняется интенсификацией процесса спекания в результате фазового превращения Y_2O_3 и Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что спечённые керамические образцы, изготовленные из смеси оксидов, состоят из стехиометрического иттрий-алюминиевого граната. Все обнаруженные на дифрактограмме рефлексы характерны для фазы иттрий-алюминиевого граната. Присутствие посторонних фаз в образцах обнаружено не было. Уширение рефлексов не зафиксировано.

Очевидно, **оптимальным для исследованного диапазона режимов консолидации является УЗ-прессование давлением 400 МПа с последующим спеканием при температуре 1650°C**, что позволяет существенно снизить величину остаточной пористости и получить **высокоплотную (до 99,8 %) керамику**.

Традиционные методы компактирования и консолидации порошковых материалов на основе YSZ, АМШ, YAG в том числе с применением ультразвукового воздействия, позволяют получать технически чистые изделия с минимальным количеством примесей, остающимся на уровне чистоты исходного порошка. Относительная плотность полученных материалов является высокой и приемлемой, для изделий технического назначения. Для получения оптически прозрачных изделий величина плотности является не достаточной. Это

подчеркивает перспективность метода электроимпульсного плазменного спекания для изготовления ОПКМ из исследуемых порошков.

Выводы по главе 3

Проведенный комплекс исследований позволил сделать следующие выводы.

1. В рамках механистической модели уплотнения порошкового тела исследованы реологические характеристики порошков диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и прекурсора иттрий-алюминиевого граната в закрытой жесткой пресс-форме, порошок диоксида циркония обладает лучшими характеристиками по сравнению с другими оптическими материалами (алюмомагниевого шпинель и иттрий-алюминиевый гранат, активированного церием).

2. Одноосное статическое прессование в диапазоне давлений от 360 до 450 МПа с последующим спеканием в диапазоне температур от 1300°C до 1650°C обеспечивает консолидацию светопропускающей керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с относительной плотностью 97,9 %, на основе алюмомагниевого шпинели с относительной плотностью 96,6 %; на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием с относительной плотностью 98,3 %.

3. Ультразвуковое воздействие в процессе прессования порошков оптически прозрачных керамических материалов (ультразвуковое прессование) в оптимальном диапазоне режимов обеспечивает повышение плотности изделий на 0,1 – 1,5 %. В случае изготовления керамик в режимах, отличных от оптимальных, применение УЗ-воздействия может приводит к понижению плотности.

4. Компактирование исследуемых субмикронных и нанодисперсных оксидных материалов методом холодного прессования не позволяет обеспечить технически достижимыми уровнями давления такое состояние прессовки, при можно ожидать предельного уплотнения и формирования прозрачного материала при последующей высокотемпературной консолидации на воздухе, что обосновывает необходимость использования электроимпульсного плазменного спекания для для достижения оптической прозрачности оксидной керамики.

5. Полученная-керамика на основе $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ представляет практический интерес для применения в твердотельных источниках света, в качестве преобразователя оптического излучения. Керамика на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$, изготовленная традиционными методами, не представляют существенного интереса для применения в качестве оптических материалов. Тем не менее, они могут быть достаточно эффективно использованы как конструкционные материалы, а найденные режимы и условия консолидации такой керамики будут востребованы при производстве изделий технического назначения.

4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

В разделе представлены результаты исследований процессов консолидации порошков методом электроимпульсного плазменного спекания. Изучены влияние температуры спекания, скорости изменения температуры, продолжительности изотермической выдержки на заданной температуре спекания и давления прессования на процессы уплотнения керамических образцов, эволюцию фазового состава от порошкового материала к керамическим образцам. Проведены исследования микроструктуры и фазового состава, керамических образцов, определены оптические и механические свойства: микротвердость, трещиностойкость, светопропускание и оптическая плотность.

4.1. Исследование реологических свойств порошков оксидных соединений в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Исследование реологических характеристик порошкового тела, проводили при помощи методики аппроксимации экспериментальных данных уплотнения при электроимпульсном плазменном спекании (ЭИПС) безразмерным уравнением логарифмической формы [142]:

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P_{np}}{P_{кр}} + \left[\frac{T_{np}}{T_{кр}} \right]^n \right) + 1 \quad (4.1)$$

где ρ – относительная плотность порошкового тела, b – коэффициент, характеризующий интенсивность уплотнения порошкового тела под действием давления прессования P_{np} , $P_{кр}$ – критическое давление прессования, при котором достигается беспористое состояние порошкового тела, T_{np} – температура, $T_{кр}$ – критическая температура течения материала, n – постоянный коэффициент, характеризующий скорость изменения плотности с ростом температуры .

Электроимпульсное плазменное спекание удовлетворительно описывается уравнением вида (4.1) с постоянными коэффициентами, найденными для

исходных порошков [156]. Результаты исследования реологических свойств порошков YSZ и $MgAl_2O_4$ представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Реологические характеристики исследуемых материалов в условиях ЭИПС

Материал	Коэффициент интенсивности и уплотнения	Критическое давление прессования, МПа	Постоянный коэффициент n	Критическая температура, °C
$MgAl_2O_4$	0,0572	1227	35,79	1299
$ZrO_2(10\% Y_2O_3)$	0,0280	11687	59,30	1498

Графическое представление поверхности уплотнения, описываемой уравнением (4.1) изображено на рисунке 4.1. Оно позволяет оценить возможности достижения беспористого состояния консолидируемого материала и проводить оптимизацию режимов ЭИПС путём сочетания возрастающих давления и температуры. Оптимальной является линия наиболее интенсивного градиентного спуска из произвольной точки, лежащей на вершине поверхности уплотнения.

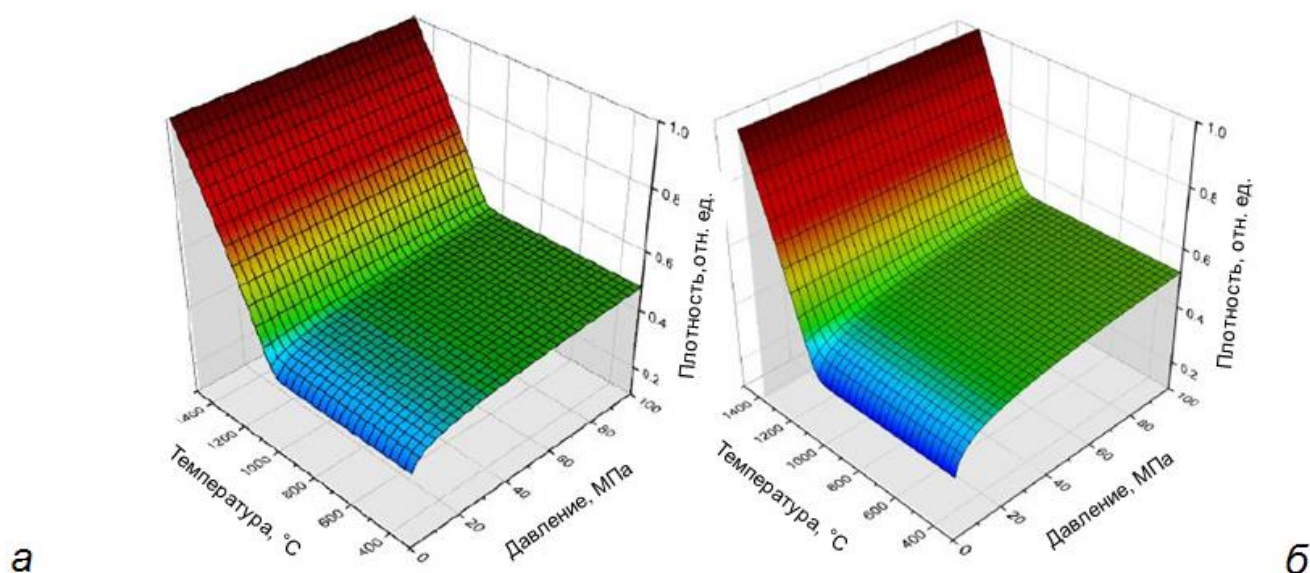
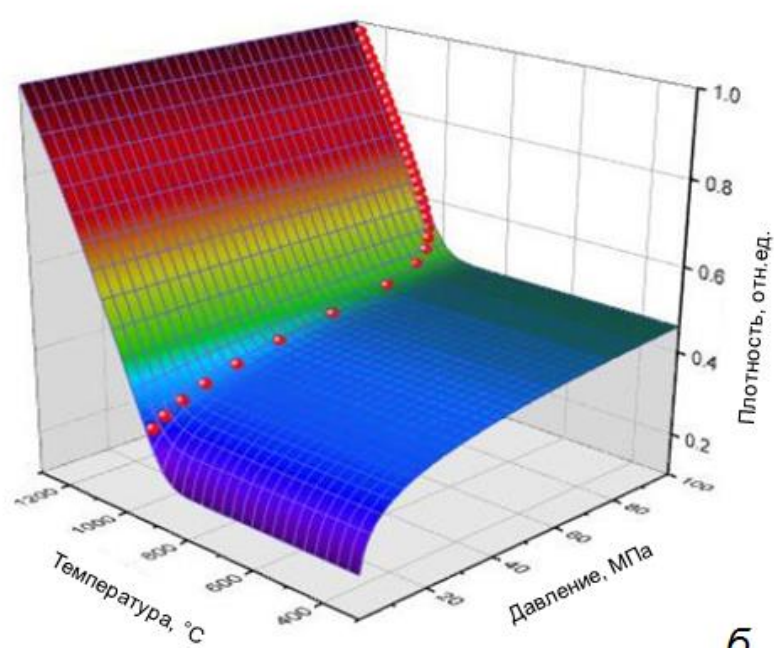
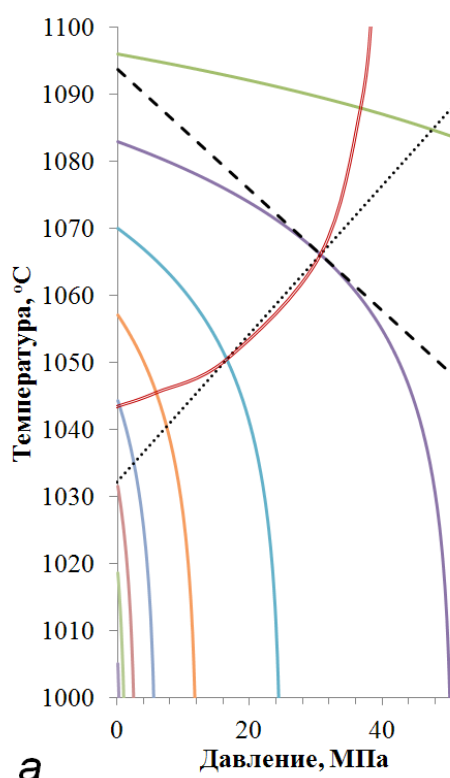


Рисунок 4.1 – Поверхности уплотнения при электроимпульсном плазменном спекании порошков $MgAl_2O_4$ (а) и $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ (б)

Построение такой линии (линия скорейшего градиентного спуска из произвольной точки) для трансцендентного уравнения поверхности, каковым является уравнение (4.1), представляет определённую проблему. Тем не менее, численные методы позволяют построить эту линию с точностью, достаточной,

для практических применений. Алгоритм построения линии скорейшего спуска на поверхности уплотнения учитывает направление локального градиента с помощью нормали (пунктирная линия на рисунке 4.2 а) к изолинии плотности в заданной точке, уравнение которой может быть найдено на основе (4.1). Точка пересечения этой нормали со следующей изолинией плотности, выбранной с предельно малым шагом от предыдущей изолинии, выбирается в качестве новой точки определения следующей нормали к этой изолинии. Последовательное выполнение указанных действий позволяет построить на поверхности уплотнения кривую (путь) скорейшего градиентного спуска (маркеры на рисунке 4.2 б) в качестве набора точек пересечения нормалей к изолинии плотности со следующей изолинией плотности.



а

б

Рисунок 4.2 – Иллюстрация алгоритма построения линии скорейшего градиентного спуска (а – жёлтая линия) и пример поверхности уплотнения при ЭИПС порошка $MgAl_2O_4$ с этой линией (б – обозначена маркерами)

Предложенная методика построения поверхности уплотнения и определения оптимального пути повышения давления и температуры при электроимпульсном плазменном спекании на этой поверхности, которая может быть использована для оптимизации режимов консолидации

исследуемых материалов. Полученные по такой методике результаты количественно подтвердили, что ЭИПС является наиболее перспективным методом для изготовления ОПКМ.

4.2. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

По результатам обзора литературных источников установлено, что изготовление светопропускающей керамики на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия оптического качества возможно методом ЭИПС в диапазоне температура от 1000 до 1300 °С и давлениях подпрессовки от 100 до 600 МПа.

Для определения оптимальных диапазонов режимов изготовления ОПКМ на основе используемого коммерческого порошка TZ-10YS, была исследована динамика линейной усадки в процессе ЭИПС при нагреве консолидируемого материала до температуры спекания 1400°С в импульсном режиме 3:1 с постоянной скоростью нагрева. Нагрев от 600°С до температуры спекания осуществляли со скоростью 10 °С/мин. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 10 мин. В целях более полной реализации потенциала линейной деформации порошкового тела в процессе ЭИПС [36] и сохранения ресурса работы пресс-формы первичную подпрессовку осуществляли при давлении 20 МПа, при приближении к заданной температуре спекания, давление повышали до 100 МПа и поддерживали до окончания изотермической выдержки, после чего понижали до 20 МПа. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па. Необходимые данные для анализа процессов электроимпульсного плазменного спекания материала регистрировали в процессе работы ЭИПС-установки, при помощи специализированного программного обеспечения.

На рисунке 4.3 представлена типичная термограмма консолидации коммерческого порошка TZ-10YS в процессе ЭИПС. Она описывает перемещение пуансонов (соответствующее изменению высоты спекаемого материала) в зависимости от изменения температуры.

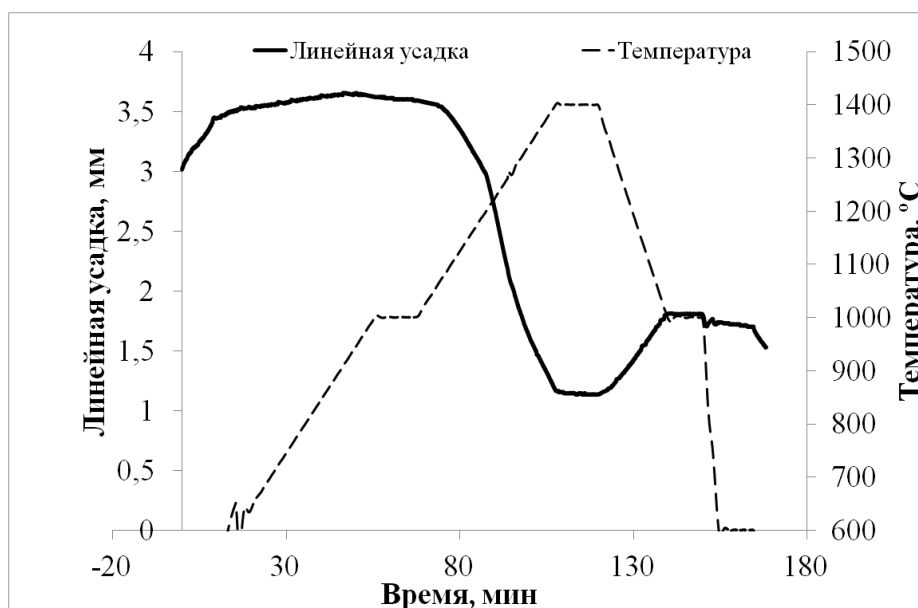


Рисунок 4.3 – Изменение линейных размеров в консолидации диоксид циркониевой (10 % Y_2O_3) керамики процессе электроимпульсного плазменного спекания при нагреве до $1400^{\circ}C$

Анализ полученных данных, позволил установить следующие особенности процесса ЭИПС исследуемого материала. Термическая усадка под заданным давлением подпрессовки начинается в диапазоне температур от $975^{\circ}C$ до $1075^{\circ}C$, в котором изменение линейных размеров образцов, обусловленное термическим расширением материала, начинает компенсироваться процессами консолидации. После $1075^{\circ}C$ термическая усадка преобладает над процессами термического расширения, вплоть до температуры $1400^{\circ}C$, что сопровождается снижением пористости, консолидацией и ростом зёрен. По достижению температуры $1400^{\circ}C$ усадка практически прекращается, а её интенсивность заметно снижается.

Значительное расширение спекаемого материала при остывании с $1400^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$ обусловлено понижением давления со 100 до 20 МПа и эффектами упругого последействия, возникающими на участке термограммы в интервале от 122 до 138 минут (рисунок 4.3).

Таким образом, прозрачная YSZ-керамика с максимальной плотностью и высоким светопропусканием может быть получена методом ЭИПС при температурах от 1200 до $1400^{\circ}C$, в диапазоне давлений подпрессовки от 72 до 600 МПа. Однако предел прочности стандартных графитовых пресс-формы

ограничен 120 МПа и не позволяет использовать давления выше 120 МПа. Для приложения больших давлений требуются специальные составные пресс-формы. Более подробно этот вопрос освещен в разделе 5. Для достижения большей плотности понижение давления с максимальной величины до минимальной (от 100 до 20 МПа) целесообразно осуществлять после окончания изотермической выдержки при температуре 1000 °С.

Дальнейшие эксперименты по оптимизации ИПС прозрачной YSZ-керамики проводили в установленном диапазоне температур, со скоростью нагрева выбранной в диапазоне от 10 до 200 °С/мин; давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме варьировали в диапазоне от 80 до 120 МПа; процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па. Продолжительность изотермической выдержки при максимальной температуре для всех образцов была одинаковой и составляла 10 минут.

Проводили спекание трёх серий образцов, режимы (температура спекания T , давление подпрессовки P , скорость нагрева ν) представлены в таблице 4.2. Термический отжиг образцов проводили на воздухе при температуре 700 °С в течение 4 часов.

Таблица 4.2 – Технологические режимы электроимпульсного плазменного спекания образцов керамики на основе ZrO_2 (10% Y_2O_3)

Серия	Образец	Температура, °С	Давление подпрессовки, МПа	Скорость нагрева, °С/мин
#1	1.1	1200	100	10
	1.2	1250		
	1.3	1300		
	1.4	1350		
	1.5	1400		
#2	2.1	1300	80	10
	2.2		90	
	2.3		100	
	2.4		110	
	2.5		120	
#3	3.1	100	100	10
	3.2			25

	3.3			50
	3.4			100
	3.5			200

Толщина керамики (рисунок 4.4) после шлифовки и полировки её торцевых поверхностей составила 1 мм, диаметр - 14 мм.



Рисунок 4.4 – Фотографии образцов диоксид циркониевой керамики стабилизированной 10 % Y_2O_3 , изготовленной методом ИПС, после механической обработки

4.2.1 Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру, физико-механические и оптические свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

В таблице 4.3 представлены экспериментальные результаты измерения относительной плотности (таблица 4.3), образцов первой серии.

Таблица 4.3 – Значения относительной плотности керамики основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, изготовленной при различных температурах электроимпульсного плазменного спекания

№ образца	Температура, °С	Относительная плотность, %
1.1	1200	94,6±0,5
1.2	1250	98,9±0,5
1.3	1300	99,8±0,5
1.4	1350	98,9±0,5
1.5	1400	99,2±0,5

С увеличением температуры спекания от 1200 до 1400 °С наблюдается изменение относительной плотности в диапазоне от 94,6 % до 99,8 %. Наибольшее значение относительной плотности (99,8 %) достигается при температуре 1300 °С. Величина прироста плотности в исследованном диапазоне температур, составляет 5,18 %.

По данным литературного обзора, известно, что для керамик малой толщины, светопропускание которых достигает 10-80%, величина относительной плотности составляет не ниже 99% [2], то есть близка к теоретической или полной. Экспериментальные результаты подтвердили это. В связи с этим плотность *прозрачных* образцов серий 2 - 5 не измеряли, а считали, что её величина близка к теоретической и составляет не менее 99 %.

Рентгенофазовый анализ показал, что все изготовленные образцы состоят из диоксида циркония кубической модификации. Присутствие посторонних фаз обнаружено не было.

Влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Анализ структурной морфологии образцов, выполнен по результатам СЭМ. Обнаружено, что повышение температуры ЭИПС с 1200 °С до 1400 °С приводит к увеличению средних размеров зерна $\langle D \rangle$ с 307 нм до 1,766 мкм (рисунок 4.5).

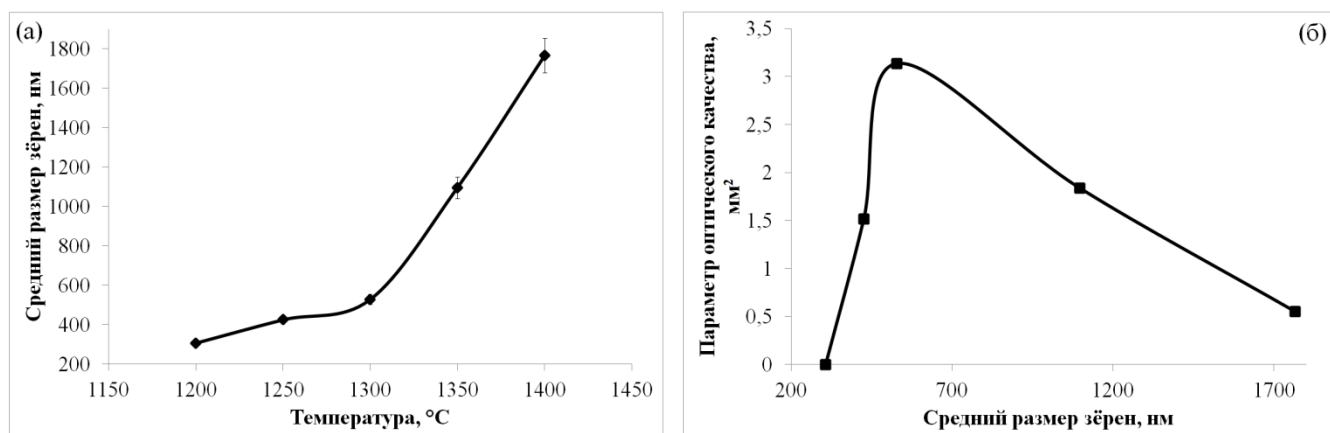


Рисунок 4.5– Зависимость среднего размера зерна керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония от температуры электроимпульсного плазменного спекания (а); зависимость комплексного параметра оптического качества ($k \cdot h_{0,1}$) керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония от среднего размера зерна (б)

Зависимость параметра оптического качества ($k \cdot h_{0,1}$) от размеров зерна носит экстремальный характер с выраженным максимум в середине субмикронного диапазона размеров зёрен в области 530 нм. С увеличением размеров зёрен происходит понижение параметра оптического качества керамики.

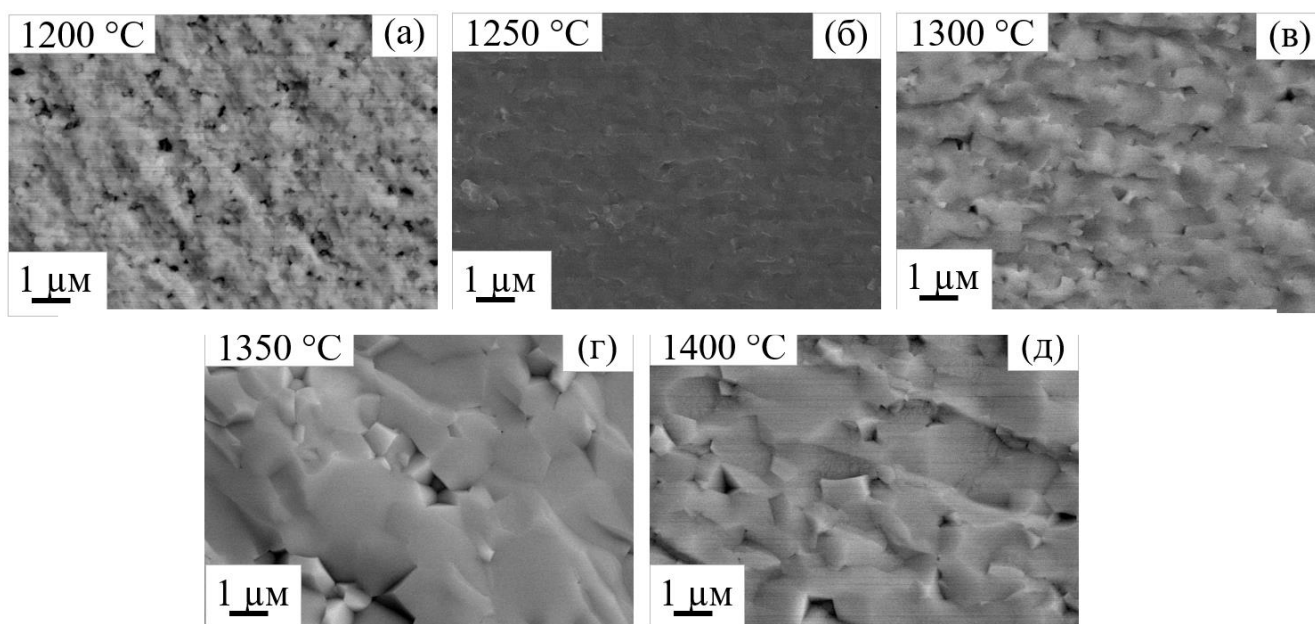


Рисунок 4.6 – Микрофотографии поверхности скола керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония изготовленной при различных температурах электроимпульсного плазменного спекания

Такой характер изменения средних размеров зерна можно объяснить тем, что при относительно низких (для ЭИПС) скоростях нагрева и температуре 1200 °С (рисунок 4.6а), по-видимому, процесс спекания не завершается до конца, размеры зёрен остаются на уровне размеров агломератов исходного порошка, а образцы имеют низкую плотность. При температурах 1250 °С и 1300 °С (рисунок 4.6б, в) уплотнение происходит более интенсивно, рост зёрен ускоряется, в результате чего происходит увеличение их размеров, не выходящее за пределы субмикронного диапазона. При температуре 1350 °С (рисунок 4.6г) интенсивность уплотнения снижается, начинаются процессы локальной кристаллизации. При температуре 1400 °С (рисунок 4.6д) интенсивность процессов рекристаллизации увеличивается, происходит значительный рост зерна без дальнейшего уплотнения материала. Таким образом, температура спекания оказывает существенное влияние на размер зёрен керамики, что согласуется с результатами, опубликованными в работах [49, 158].

***Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на
оптические и механические характеристики керамики на основе иттрий-
стабилизированного диоксида циркония***

Исследование оптических свойств керамики проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Спектры оптического пропускания и поглощения в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм для образцов 1, 2 и 3 серии представлены на рисунке 4.7. На основе этих данных проведены сопоставления параметров прозрачности образцов с их режимами ЭИПС. Термический отжиг исследуемых образцов, руководствуясь результатами литературного обзора, проводили при температуре 700°С в течение 4 часов. Развернутые результаты экспериментальных исследований по термическому отжигу прозрачной YSZ-керамики представлены в разделе 4.2.2.

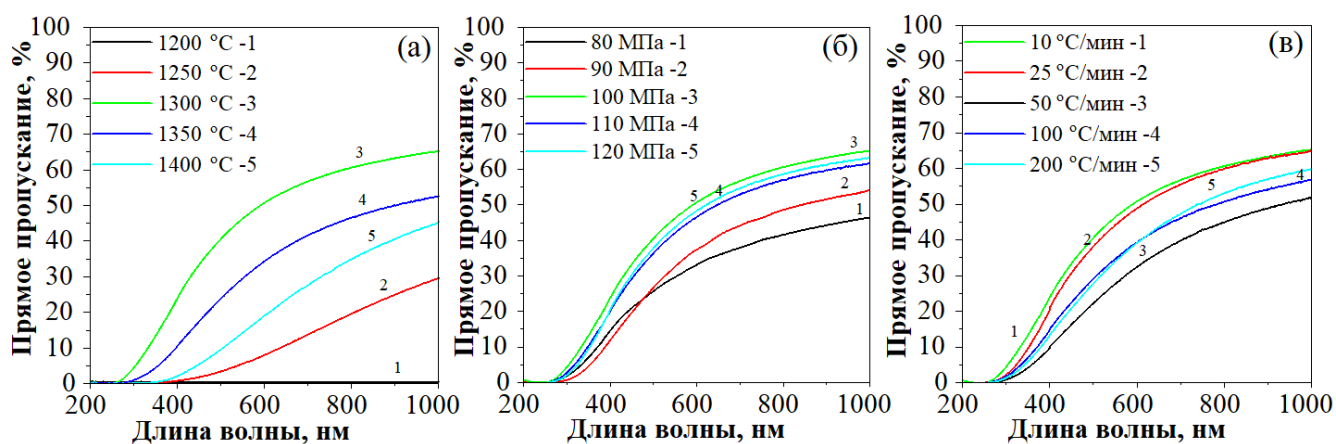


Рисунок 4.7 - Спектры светопропускания образцов керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, изготовленной при различных температурах (а); давлениях (б); скоростях нагрева (в); после атмосферного отжига при температуре 700 °С

Полученные в различных режимах образцы YSZ демонстрируют хорошую, для данного материала, прозрачность в широком диапазоне длин волн. Светопропускание образцов в ультрафиолетовой области спектра достигает 19%, в видимой – 55,8 %, в инфракрасной – 63,5 %. Левая граница светопропускания исследуемых образцов лежит в области 250-400 нм. Положение левой границы светопропускания связано с режимами ЭИПС и определяется преимущественно температурой спекания. Низкое светопропускание образцов изготовленных при 1250 °С и отсутствие светопропускания у образцов, изготовленных при температуре 1200 °С, объясняется их высокой остаточной пористостью, оказывающей критическое влияние на светопропускание [80]. Остальные образцы достигли полной плотности, о чём свидетельствует их высокое светопропускание. Это коррелирует с результатами, представленными в таблице 4.3. Подробное влияние температуры спекания на оптические свойства YSZ-керамики представлено в [157].

Показатель преломления для всех образцов YSZ-керамики примерно одинаков. Его значение составляет $n = 2,15$.

В качестве количественных критериев объективной оптимизации режимов ЭИПС прозрачных YSZ-керамик использовали постоянные коэффициенты уравнения (2.8). Наибольшие значения этих коэффициентов характеризуют образцы с лучшими оптическими свойствами, а их произведение является

комплексным критерием качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр светопропускания прозрачной керамики [144, 157].

В диссертационной работе в качестве λ_0 для YSZ выбрана длина волны 600 нм, в соответствии с работами [39-42, 45-51] для возможности адекватного сопоставления результатов исследований.

В Таблице 4.4 представлены значения рассчитанных параметров качества для исследованных образцов YSZ-керамики (соответствующих Таблице 4.2). На основе полученных количественных данных можно выделить диапазоны режимов ЭИПС, оптимальные для изготовления керамических изделий на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с высокими оптическими характеристиками ($k \cdot h_{0,1}$).

Таблица 4.4 - Микротвердость (H_V), критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{IC}) и параметры оптического качества ($k \cdot h_{0,1}$), образцов керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, синтезированной в различных режимах электроимпульсного плазменного спекания.

Обозначение образца	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Интенсивность нарастания светопропускания, мм	Толщина материала, ослабляющая поток излучения в 10 раз, мм	Параметр оптического качества, мм ²
1.1	13,2±0,2	-	-	-	-
1.2	14,9±0,5	2,44±0,05	1,21	0,54	0,65
1.3	15,5±0,5	2,54±0,05	1,98	1,75	3,46
1.4	15,2±0,4	2,63±0,05	1,33	1,04	1,38
1.5	14,8±0,1	2,65±0,05	1,26	0,56	0,71
2.1	15,3±0,7	2,42±0,05	0,81	0,96	0,78
2.2	14,9±0,7	2,40±0,05	1,18	1,04	1,23
2.3	15,5±0,5	2,54±0,05	1,98	1,75	3,46
2.4	14,6±0,8	2,43±0,05	1,63	1,48	2,41
2.5	14,9±0,3	2,30±0,05	1,76	1,60	2,81
3.1	15,5±0,5	2,54±0,05	1,98	1,75	3,46
3.2	14,8±0,3	2,37±0,05	1,89	1,49	2,81
3.3	15,5±0,4	2,54±0,05	1,26	0,91	1,15
3.4	14,4±0,2	2,38±0,05	1,43	1,13	1,62
3.5	14,9±0,6	2,37±0,05	1,79	1,09	1,95

Существенных изменений механических свойств YSZ керамики в зависимости от режимов ЭИПС не наблюдается. Значения H_V и K_{IC} изменяются в

пределах доверительного интервала измерений этих величин или незначительно выходят за него.

Сопоставление параметров оптического качества с режимами ЭИПС представлено на рисунке 4.8. Параметр $k \cdot h_{0.1}$, характеризующий оптическое качество образцов YSZ, демонстрирует экстремальную зависимость от температуры ЭИПС (рисунок 4.8а). При повышении температуры спекания от 1200 °С до 1300 °С значение $k \cdot h_{0.1}$ увеличивается от 0 до 3,46 мм². Дальнейшее повышение температуры до 1400 °С, ведет к уменьшению значения параметра $k \cdot h_{0.1}$ до 0,71 мм². Оптимальной, для исследуемого материала, оказалась температура 1300 °С, что значительно ниже, чем температуры, используемые при горячем прессовании YSZ [40, 41] и несколько выше, чем оптимальные температуры, используемые при ЭИПС высокого давления [42, 47]. Несмотря на разницу в значениях температуры, обусловленную применением высоких давлений, полученные результаты хорошо согласуются с [42, 45, 46, 157] и подтверждают определяющее влияние температуры ЭИПС спекания на светопропускание YSZ керамики.

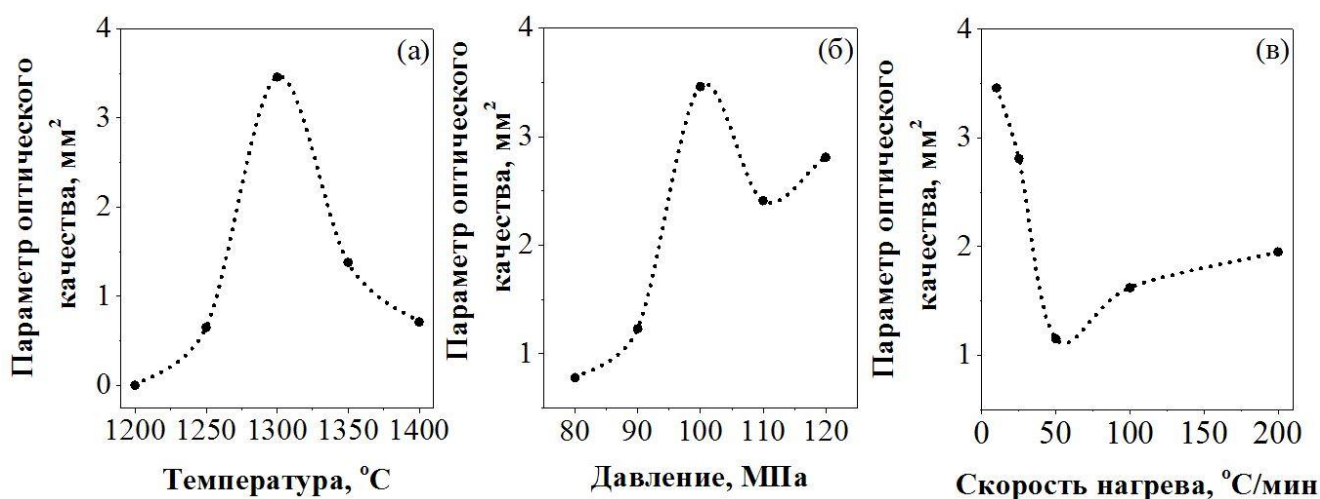


Рисунок 4.8 - Зависимость параметра оптического качества керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония изготовленной при различных температурах (а), давлении (б) и скоростях нагрева после отжига при температуре 700 °С (в)

От давления статической подпрессовки P (рисунок 4.8б) параметра $k \cdot h_{0.1}$ демонстрирует экстремальную зависимость. При повышении P от 80 МПа до 100 МПа, значение $k \cdot h_{0.1}$ увеличивается от 0,78 мм² до 3,46 мм². Дальнейшее

повышение давления статической подпрессовки до 120 МПа приводит к уменьшению $k \cdot h_{0.1}$ до 2,81 мм². При этом форма спектров пропускания образцов в диапазоне давлений от 100 МПа до 120 МПа мало отличаются друг от друга, максимальное пропускание наблюдается для образцов, спеченных при $P = 100$ МПа. Это хорошо согласуется с [42], где для ЭИПС высокого давления, наблюдается аналогичная закономерность. Увеличение давления статической подпрессовки в процессе ЭИПС оказывает позитивное влияние на оптические свойства керамики и способствует уменьшению остаточной пористости.

Параметр $k \cdot h_{0.1}$ демонстрирует не монотонную зависимость от скорости нагрева (рисунок 4.8 с). Максимальное значение $k \cdot h_{0.1}$ наблюдается в области 10 °С/мин. Это согласуется с результатом, полученным для ЭИПС высокого давления. Жанг и коллеги сообщают о том, что скорость нагрева не оказывает существенного влияния на спектры пропускания YSZ-керамики, а наибольшее пропускание демонстрирует образец, изготовленный при скорости 10 °С/мин. На наш взгляд, различия в оптимальных температурах нагрева связаны с применением высоких давлений и различных профилей нагрева в процессе ЭИПС. Образцы, полученные при высокой скорости нагрева (200 °С/мин), оказались достаточно хрупкими и ломались при несущественных внешних механических воздействиях. Аналогичное явление наблюдали в работе [46].

Из полученных результатов можно заключить, что для **получения прозрачной YSZ керамики с приемлемым комплексом эксплуатационных характеристик ($k \cdot h_{0.1} = 3,46$ мм²), электроимпульсное плазменное спекание целесообразно проводить при температуре 1300 °С, низкой скорости нагрева (10 °С/мин) и относительно низком давлении статической подпрессовки (100 МПа).**

Установлено, что оптически прозрачная YSZ-керамика ($T_{\lambda=600 \text{ нм}} = 50,7\%$ на толщине ≈ 1 мм) с высокими механическими характеристиками ($H_V = 15,5 \pm 0,5$, $K_{IC} = 2,54 \pm 0,05 \cdot \text{м}^{1/2}$ МПа) может быть изготовлена методом ИПС при относительно низком давлении статической подпрессовки – 100 МПа, температуре спекания 1300 °С, скорости нагрева 10 °С/мин и изотермической

выдержке 10 минут. Образцы, полученные в таком режиме, показали более высокий коэффициент светопропускания по сравнению с прозрачной YSZ-керамикой, полученной методом ЭИПС независимыми научными группами.

Повышение температуры ЭИПС от 1200 °С до 1300 °С приводит к увеличению светопропускания до 50,7% и механических характеристик на 5-23%. Дальнейшее повышение температуры до 1400 °С приводит к уменьшению светопропускания и механических характеристик.

Комплексный параметр оптического качества был успешно применен для количественного описания спектров светопропускания образцов YSZ-керамики и их сопоставления с микроструктурными и механическими характеристиками. Установлено, что лучшие оптические свойства соответствуют лучшим механическим свойствам. YSZ-керамики.

4.2.2. Термический отжиг прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

В кубическом диоксиде циркония стабилизированном оксидом иттрия при высоких температурах в условиях восстанавливающей среды, образуются высокие концентрации дефектов – кислородных вакансий [159-162], которые могут вызывать повышенное поглощение света [161, 162]. Устранить эти дефекты возможно при помощи термического отжига диоксида циркония на воздухе или в атмосфере кислорода позволяет [42, 160]. Оптимизация температуры и продолжительности термического отжига позволит не только повысить прозрачность керамики, но и регулировать спектры пропускания [85].

Термический отжиг (ТО) образцов, после ЭИПС проводили на воздухе в диапазоне температур от 700 °С до 1300 °С продолжительностью от 4 до 24 часов. Выбор температурного диапазона и времени воздействия осуществлялся на основании результатов, опубликованных независимыми научными группами.

На рисунке 4.9а представлены спектры светопропускания YSZ-керамики после термического отжига различной длительности. Видно, что увеличение продолжительности отжига негативно сказывается на прозрачности керамики.

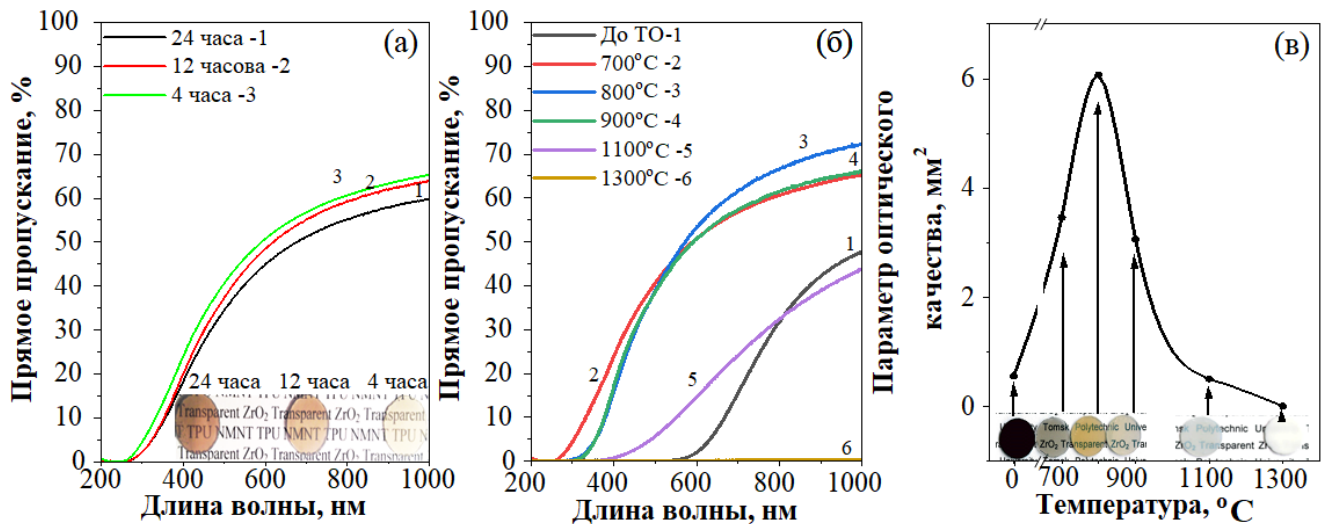


Рисунок 4.9 – Спектры прямого светопропускания керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, после термического отжига (а) при температуре 700 °С и длительности от 4 до 24 часов; (б) при различных температурах в течение 4 часов; (в) зависимость параметра оптического качества ($k \cdot h_{0.1}$) керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония от температуры термической обработки (выдержка 4 часа).

На рисунке 4.9б представлены спектры светопропускания образцов после термического отжига в диапазоне температур от 700 °С до 1300 °С. Светопропускание YSZ-керамики после ТО достигает 23,9 % в ультрафиолетовой области; 57,3 % в видимой области; 72,2 % в инфракрасной области. Наибольшее значение светопропускания (54 %) на длине волны 600 нм, наблюдается у образца, ТО которого проводили при температуре 800 °С.

Граница светопропускания YSZ-керамики до ТО лежит в области 600 нм. После термического отжига граница светопропускания образцов смещается в область 250-350 нм (рисунок 4.9а, б).

На рисунке 4.9в представлена зависимость параметра оптического качества YSZ-керамики от температуры термического отжига. Наблюдается увеличение $k \cdot h_{0,1}$ от 0 до 6,07 мм² в диапазоне температур от 700 °С до 800 °С. Значительное уменьшение $k \cdot h_{0,1}$ наблюдается при температурах выше 900 °С.

Низкое светопропускание образцов YSZ-керамики в области 200-350 нм и в области 380-450 нм обусловлено наличием остаточных пор, которые оказывают негативное влияние на светопропускание вследствие разницы в показателях преломления и являются основным источником рассеяния света в керамических материалах [163].

Таким образом, **термический отжиг YSZ-керамики на воздухе при температурах до 900 °С позволяет** заполнить образовавшиеся кислородные вакансии **повысить светопропускание YSZ-керамики. ТО при высоких температурах в диапазоне от 900 °С до 1300 °С, по-видимому, приводит к коалесценции кислородных вакансий в нанопоры и понижению светопропускания.** Это согласуется с выводами [160] и предположениями [42].

Результаты оценки влияния режимов ТО на механические свойства исследуемой керамики представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Результаты измерения механических характеристик образцов YSZ-керамики, после термического отжига при различных температурах

Температура термического отжига, °С	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Параметр оптического качества, мм ²
До ТО	15,4±0,4	2,98±0,05	0,56
700	14,8±0,2	2,19±0,05	3,46
800	14,8±0,4	2,25±0,05	6,07
900	15,8±0,6	2,67±0,05	3,06
1100	15,7±0,4	2,69±0,05	0,51
1300	15,9±0,9	2,71±0,05	0,01

Из представленной таблицы видно, что термический отжиг YSZ-керамики в диапазоне температур 700-800 °С оказывает негативное влияние на микротвердость и трещиностойкость. Наблюдается уменьшение H_V на величину, несколько выходящую за пределы доверительного интервала измерения, и уменьшение трещиностойкости на величину до 0,79 МПа·м^{1/2}.

Однако повышение температуры ТО в диапазоне от 900 до 1300 °С не оказывает негативного воздействия на H_V , значение которой остается сопоставимым с микротвердостью керамики до ТО. Значение трещиностойкости остается на приемлемом уровне (уменьшается на 0,27 МПа·м^{1/2}) по сравнению с исходным материалом до отжига.

Полученные результаты позволяют выделить две температуры ТО YSZ-керамики полезные для практического применения. Их выбор будет обусловлен типом изделия и условиями эксплуатации. Для изготовления керамики с максимальным светопропусканием (54 %) ТО целесообразно проводить при температуре 800 °С в течение 4 часов; для минимизации негативного влияния термического отжига на H_V и K_{IC} – при температуре 900 °С. Такой температурный режим позволяет изготовить YSZ-керамику с хорошим светопропусканием (51%) без существенного изменения механических свойств материала ($H_V = 15,8±0,6$ ГПа, $K_{IC} = 2,67±0,05$ МПа·м^{1/2}).

Содержание кислорода оценивали методом энергодисперсионного элементного анализа. Результаты измерения представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Содержания кислорода в образцах керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония после атмосферного отжига при температурах 700 – 1300 °С

Температура отжига, °С	Содержание кислорода, мол. %	Дефицит кислорода, мол. %
Стехиометрическое содержание кислорода ZrO ₂	66,7±0,5	0±0,5
до отжига	63,3±0,5	3,4±0,5
700	63,7±0,5	3±0,5
900	63,7±0,5	3±0,5
1100	63,8±0,5	2,9±0,5
1300	65,1±0,5	1,6±0,5

Тенденция к увеличению концентрации кислорода наблюдается в образцах, ТО которых проводился при температурах от 700 °С до 1100 °С, однако его содержание не выходит за пределы доверительного интервала измерений. В образцах, отожженных при температуре 1300 °С, наблюдается увеличение содержания кислорода на 1,8±0,5 мол. %.

Достоверная оценка содержания кислородных вакансий в керамике исследуемого типа по результатам элементного анализа представляется проблематичной, в связи с этим, была **разработана методика оценки величины относительного изменения концентрации наведённых кислородных вакансий при изменении условий получения керамики, основанная на углублённом анализе результатов РФА.** Для этого максимальное уменьшение объёма элементарной ячейки кристаллической решётки, обусловленное образованием единичной кислородной вакансии, принимается за постоянную величину для данного материала, которая находится в пределах объёма одного иона кислорода O²⁻. Стехиометрическая концентрация кислородных вакансий в исходном порошке принимается как пренебрежимо малая по сравнению с их наведённой концентрацией в спечённой керамике; максимальное содержание кислородных вакансий в консолидированном материале ограничено концентрацией стабилизирующей добавки, а минимальное содержание не

превышает 2 атом. % (0,24 вакансии на одну элементарную кристаллическую ячейку YSZ, состоящую из 12 атомов) [164]. Исходя из этих предположений, концентрацию образовавшихся кислородных вакансий в результате консолидации порошка можно оценить по объёму, занятому одним ионом O^{2-} ($0,410063 \text{ \AA}^3$), а изменение содержания кислородных вакансий в образцах имеет прямо пропорциональную закономерную связь с величиной интегральной интенсивности люминесценции образцов.

По величине измеренной интегральной интенсивности катодолюминесценции YSZ-керамики с кубической структурой возможно с достаточной достоверностью определить содержание кислородных вакансий, наведённых внешними энергетическими воздействиями (ультразвуковое, компрессионное, термическое в процессе консолидации керамики– на основе экспериментально полученной корреляционной зависимости $I_{PCL} = f(C_{OV})$).

Подробное экспериментальное и теоретическое обоснование разработанной методики изложено в работе [81].

Разработанная методика позволяет с высокой достоверностью количественно оценивать содержание кислородных вакансий в керамике, как по изменению параметров кристаллической решётки, найденных по результатам её РФА, так и по интегральной интенсивности люминесценции образцов.

4.2.3. Влияние активатора оксида европия на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Для исследования влияние активатора люминесценции на микроструктуру, оптические и механические характеристики керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония был выбран оксид европия, как перспективный преобразователь оптического излучения. Образцы изготавливали в оптимальном режиме: ЭИПС, установленном в разделе 4.2.1. Концентрация Eu_2O_3 варьировалась в диапазоне от 0,1 до 3 мас. %. Термический отжиг после ЭИПС проводили при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов [165].

Спектры светопропускания керамических образцов представлены на рисунке 4.10. Светопропускание YSZ-керамики, активированной Eu_2O_3 достигает 6 % в ультрафиолетовой области; 39 % в видимой области; 56 % в инфракрасной области. Наибольшее значение светопропускания на длине волны 600 нм составляет 31 %.

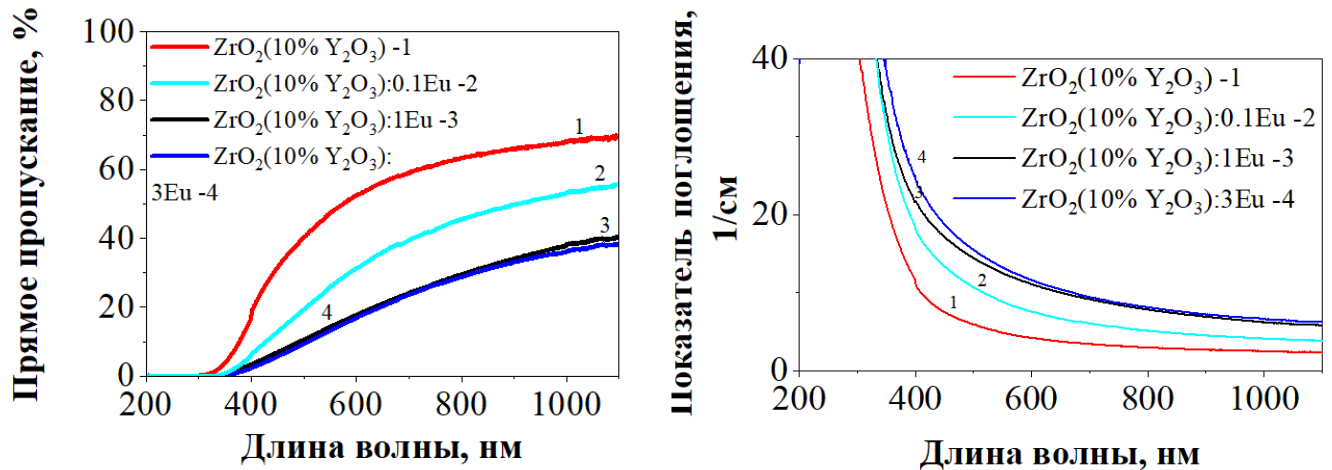


Рисунок 4.10 - Спектры пропускания (а) и спектры поглощения (б) образцов керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с различным содержанием Eu_2O_3 после термического отжига при 900°C

С повышением концентрации наблюдается увеличение показателя поглощения и уменьшение светопропускания образцов. Например, повышение концентрации оксида европия с 0 до 1 мас. % приводит к увеличению показателя поглощения с $4,2 \text{ см}^{-1}$ до $11,6 \text{ см}^{-1}$ и понижению светопропускания с 52 % до 17 % на длине волны 600 нм. Дальнейшее повышение концентрации Eu_2O_3 с 1 до 3 мас. % приводит к незначительному изменению оптических свойств: светопропускание увеличивается на 1 %, а оптическая плотность уменьшается на $0,5 \text{ см}^{-1}$. Показатель преломления керамики, как с оксидом европия, так и без составляет $\sim 2,2$. Зависимости от концентрации допантов не выявлено. Исследование люминесцентных свойств полученной керамики подробно представлено в статье [165].

В таблице 4.8 представлены результаты измерения механических свойств YSZ-керамики, активированной оксидом европия, до атмосферного отжига.

Таблица 4.8 – Механические свойства керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, активированной Eu_2O_3

Содержание Eu_2O_3 , мас. %	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
0	$15,44\pm 0,39$	$2,98\pm 0,05$
0,1	$15,95\pm 0,52$	$3,36\pm 0,06$
1	$15,53\pm 0,42$	$2,86\pm 0,06$
3	$15,8\pm 0,24$	$3,13\pm 0,06$

Как видно из представленных результатов существенных изменений микротвердости (H_v) с увеличением концентрации активатора Eu_2O_3 от 0 до 3 мас. % не наблюдается. Наблюдаются изменения: трещиностойкости (K_{IC}) с $2,98 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ до $3,13 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ с максимум - $3,36 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при содержании активатора 0,1 мас. % и минимумом - $2,86 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при концентрации допанта 1 мас. %.

Введение оксида европия в матрицу YSZ не оказывает кардинального негативного влияния на механические свойства материала, а приводит лишь к незначительному изменению последних.

Сканирующая электронная микроскопия, выполненная на полированных поверхностях исследуемой керамики, показала относительно равномерное распределение активатора Eu_2O_3 по объёму. Исследование методом ЭДС подтвердило, что образцы содержат заданную концентрацию Eu_2O_3 . На рисунке 4.11 представлены типовые СЭМ-снимки поверхности YSZ-керамики, активированной оксидом европия.

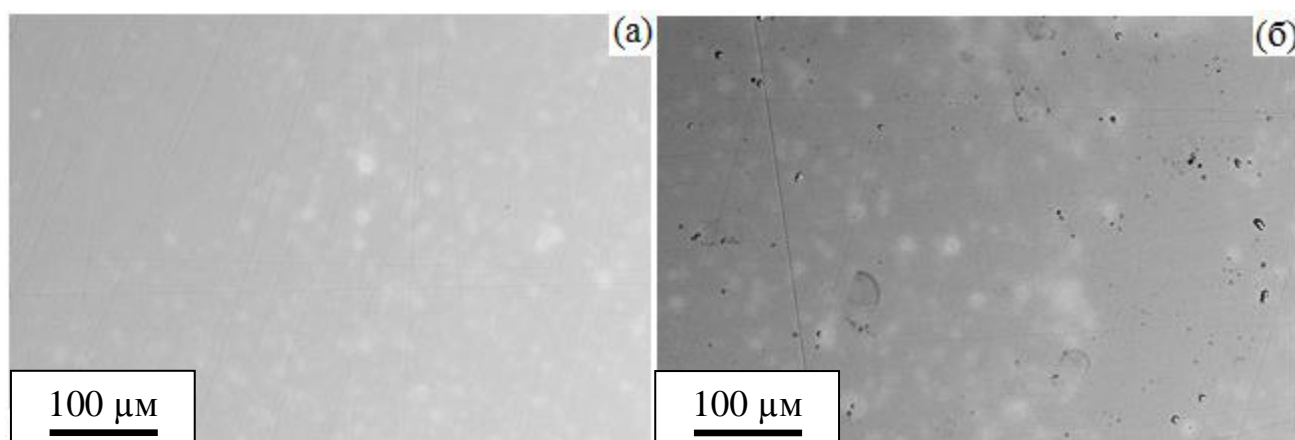


Рисунок 4.11 - СЭМ – изображение полированной торцевой поверхности керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, активированной (а) 0,1 мас. % Eu_2O_3 ; (б) 1 мас. % Eu_2O_3

Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы состоят из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия в кубической модификации. Присутствие активатора не обнаружено ввиду их низкой концентрации, меньшей, чем разрешающая способность метода. Посторонних примесей также, не обнаружено. Результаты оценки структурных параметров (параметр кристаллической решетки a , средний размер кристаллитов D , относительная величина микронапряжений кристаллической решетки ϵ) представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Структурные параметры керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, активированной Eu_2O_3

Содержание Eu_2O_3 , масс. %	Параметр кристаллической решетки, Å	Средний размер кристаллитов, нм	Микронапряжения кристаллической решетки, отн. ед.
0	5,1465	444,81	0,000075
0,1	5,1461	321,19	0,000074
1	5,1460	275,83	0,000072
3	5,1478	272,95	0,000179

Наблюдается 2-3 кратное увеличение D в результате спекания, по сравнению с исходным порошком. С повышением концентрации Eu_2O_3 с 0 до 3 мас. %, тоже наблюдается увеличение D . Наибольшее значение ϵ , а так же увеличение значения параметра a на 0,0015 Å демонстрирует образец, содержащий 3 мас. % Eu_2O_3 , что может свидетельствовать о вхождении атомов Eu в структуру YSZ. Существенных изменений в структурных характеристиках керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония после атмосферного отжига, определённых по результатам РФА, зафиксировано не было.

ОПКМ на основе диоксида циркония, как чистые, так и активированные оксидом европия могут быть успешно получены в оптимальных режимах ЭИПС и ТО определенных ранее (подразделы 4.2.1 и 4.2.2).

Экспериментально установлено, что предельной концентрацией активатора – микродисперсного порошка Eu_2O_3 , позволяющей сохранить приемлемые оптические и механические свойства YSZ является 0,1 мас. %.

Заметного влияния оксида европия на микроструктуру керамик не обнаружено. Оптические свойства YSZ-керамики зависят от концентрации активатора и его дисперсности.

4.3. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели.

Для определения оптимальных диапазонов режимов консолидации прозрачной керамики на основе АМШ была исследована динамика линейной усадки образцов материала.

Исследование динамики линейной усадки в процессе ЭИПС проводилось при нагревании консолидируемого материала до температуры спекания 1400°C в импульсном режиме ЭИПС 3:1 с постоянной скоростью нагрева. Нагрев до температуры спекания осуществляли со скоростью $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 10 мин. Давление статической подпрессовки в пресс-форме составляло 80 МПа. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па.

На рисунке 4.12 представлена кривая изменения линейных размеров MgAl_2O_4 в процессе ЭИПС до температуры 1400°C , на которых видно, что термическая усадка под давлением статической подпрессовки 80 МПа начинается в диапазоне температур от 800°C до 850°C , где изменение размеров образца, обусловленное термическим расширением материала, начинает компенсироваться процессами термической усадки материала.

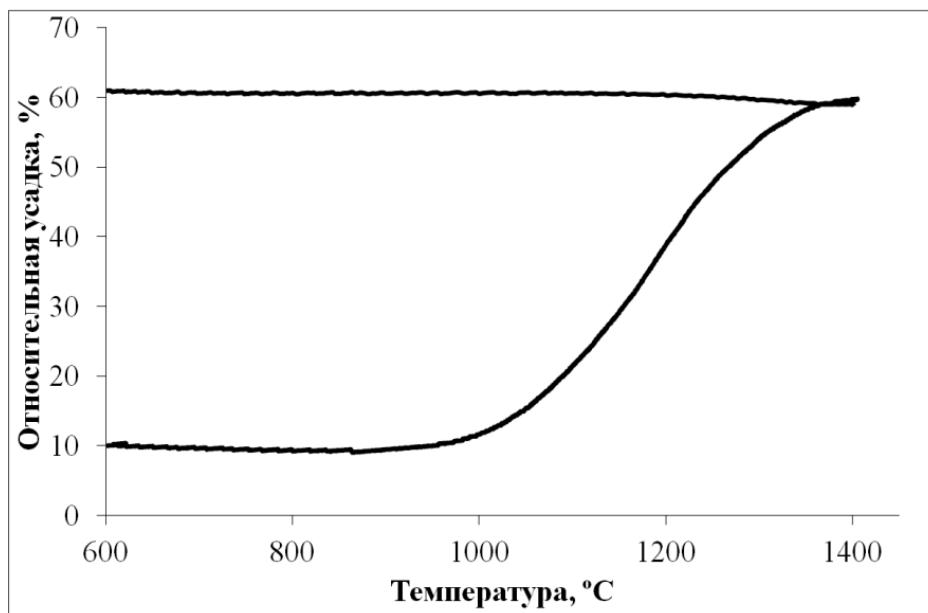


Рисунок 4.12 – Динамика линейной усадки керамики на основе MgAl_2O_4 при нагреве до 1400°C методом электроимпульсного плазменного спекания

После 870 °С процессы спекания начинают превалировать над процессами термического расширения. Наблюдается интенсивная усадка материала, вплоть до температуры 1360 °С, сопровождающаяся снижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. По достижении температуры 1360 °С усадка заметно замедляется, а дальнейшее продолжение спекания может быть оправдано лишь целью полной ликвидации остаточной пористости, которая может оказать влияние на параметры прозрачности изделия. Следует учитывать, что при этом усадка лишь компенсирует процесс термического расширения, но сопровождается ростом зёрен.

Из полученных результатов можно заключить, что поиск оптимальных режимов ЭИПС керамики на основе АМШ целесообразно проводить в диапазоне давлений статической подпрессовки около 80 МПа до температуры, находящейся в диапазоне от 1300 до 1500 °С. Электроимпульсное плазменное спекание при температурах ниже указанных диапазонов, видимо, не позволяет достигнуть максимально плотной структуры, а превышение этих диапазонов температур приведёт к увеличению размера зерна без дальнейшего уплотнения спекаемого материала.

Дальнейшие эксперименты по оптимизации ЭИПС алюмомагниевого шпинели проводились в установленном диапазоне температур со скоростью нагрева, выбранной в диапазоне от 6,5 до 75°С/мин; давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме варьировали в диапазоне от 52 до 83 МПа; процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания для всех образцов была одинаковой и составляла 10 минут.

Проводили спекание четырёх серий образцов:

- Серия 1 – ЭИПС при одинаковом давлении, разной температуре и одинаково высокой скорости нагрева;
- Серия 2 – ЭИПС при разном давлении, одинаковой температуре и одинаково высокой скорости нагрева;

- Серия 3 – ЭИПС при разном давлении, одинаковой температуре и одинаково низкой скорости нагрева;
- Серия 4 – ЭИПС при одинаковом давлении, одинаковой температуре и разной низкой скорости нагрева.

В результате электроимпульсного плазменного спекания были получены прозрачные керамические образцы цилиндрической формы высотой 1,5 мм, диаметром 14 - 20 мм (рисунок 4.13). Плотность образцов определяли измерением массы и линейных размеров, и выражали в процентах от теоретического значения для данного материала ($3,58 \text{ г/см}^3$). Исследования керамики выполняли после механической полировки её торцевых поверхностей.



Рисунок 4.13 – Образцы керамики на основе MgAl_2O_4 (а) до механической полировки; (б) после механической полировки, изготовленные методом ЭИПС

4.3.1. Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру, физико-механические и оптические свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели

В таблице 4.11 представлены режимы и параметры ИПС, относительная плотность (ρ) АМШ-керамики.

Таблица 4.11 – Основные характеристики образцов керамики на основе MgAl_2O_4

Серия	№ образца	Давление подпрессовки, МПа	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Относительная плотность, %
№1	1.1	78	1300	50	97,9%
	1.2		1350		98,0%
	1.3		1400		98,1%
	1.4		1500		97,9%
№2	2.1	60	1400	50	98,5%
	2.2	72			98,8%
	2.3	83			98,4%
№3	3.1	82	1300	6,5	98,3%
	3.2	72			98,3%

	3.3	62			98,1%
	3.4	52			98,9%
№4	4.1	72		6,5	98,1%
	4.2			8,7	97,5%
	4.3			13	98,3%
	4.4			26	98,9%

***Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на
микроструктуру керамики на основе $MgAl_2O_4$***

Анализ структурной морфологии образцов АМШ-керамики, выполненный по результатам СЭМ (рисунок 4.14), обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзёренных границ. Был определён средний размер зёрен керамики, который остался в субмикронном диапазоне от 354 до 948 нм, средний размер остаточных пор от 34 до 162 нм для образцов, изготовленных в быстрых режимах (Серия 1 и Серия 2). Для образцов, изготовленных в медленных режимах (Серия 3 и Серия 4), средний размер зёрен керамики находился в диапазоне от 550 до 1040 нм. Поры на СЭМ-снимках образцов, изготовленных при низких скоростях нагрева обнаружены не были.

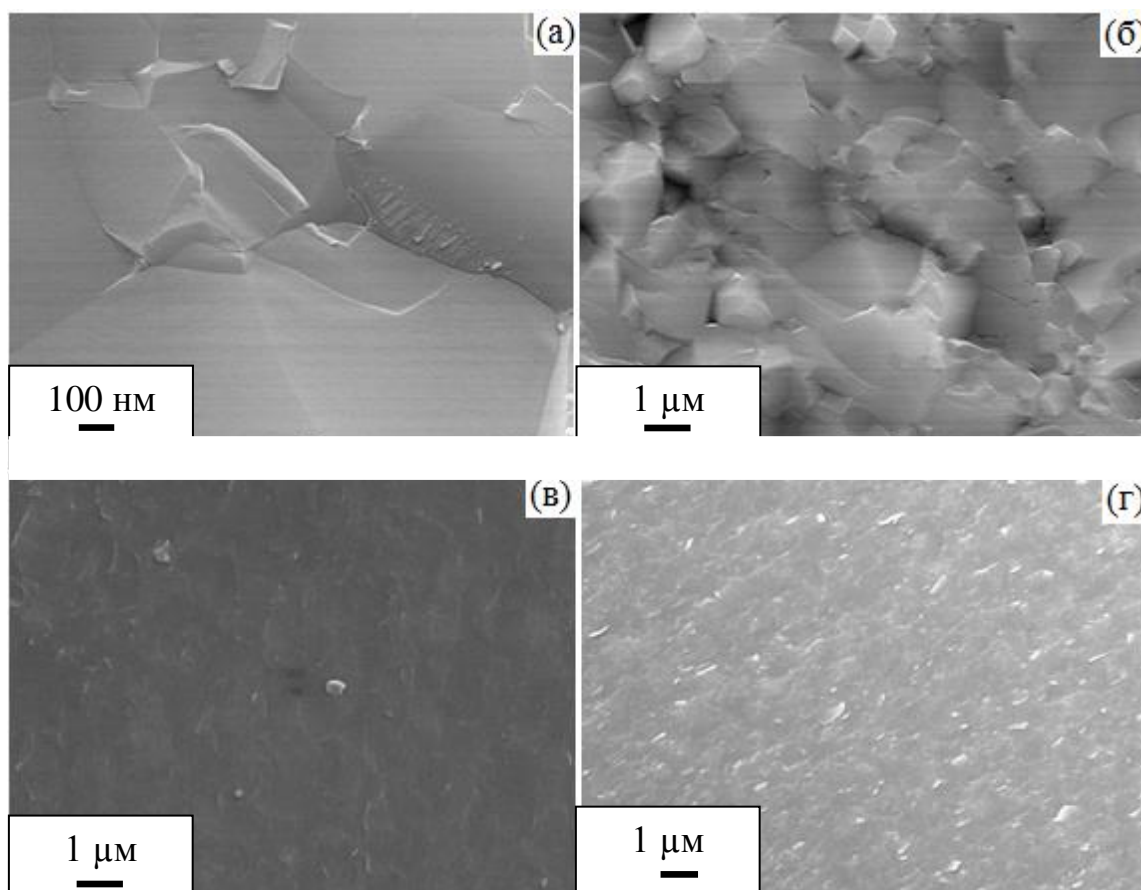


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображение поверхности разрушения керамики на основе $MgAl_2O_4$

На рисунке 4.15 представлены зависимость среднего размера зёрен и пор керамики первых двух серий от температуры спекания и давления подпрессовки (при прочих равных условиях ЭИПС), и типичная для исследуемых образцов гистограмма объёмного распределения пор по размерам.

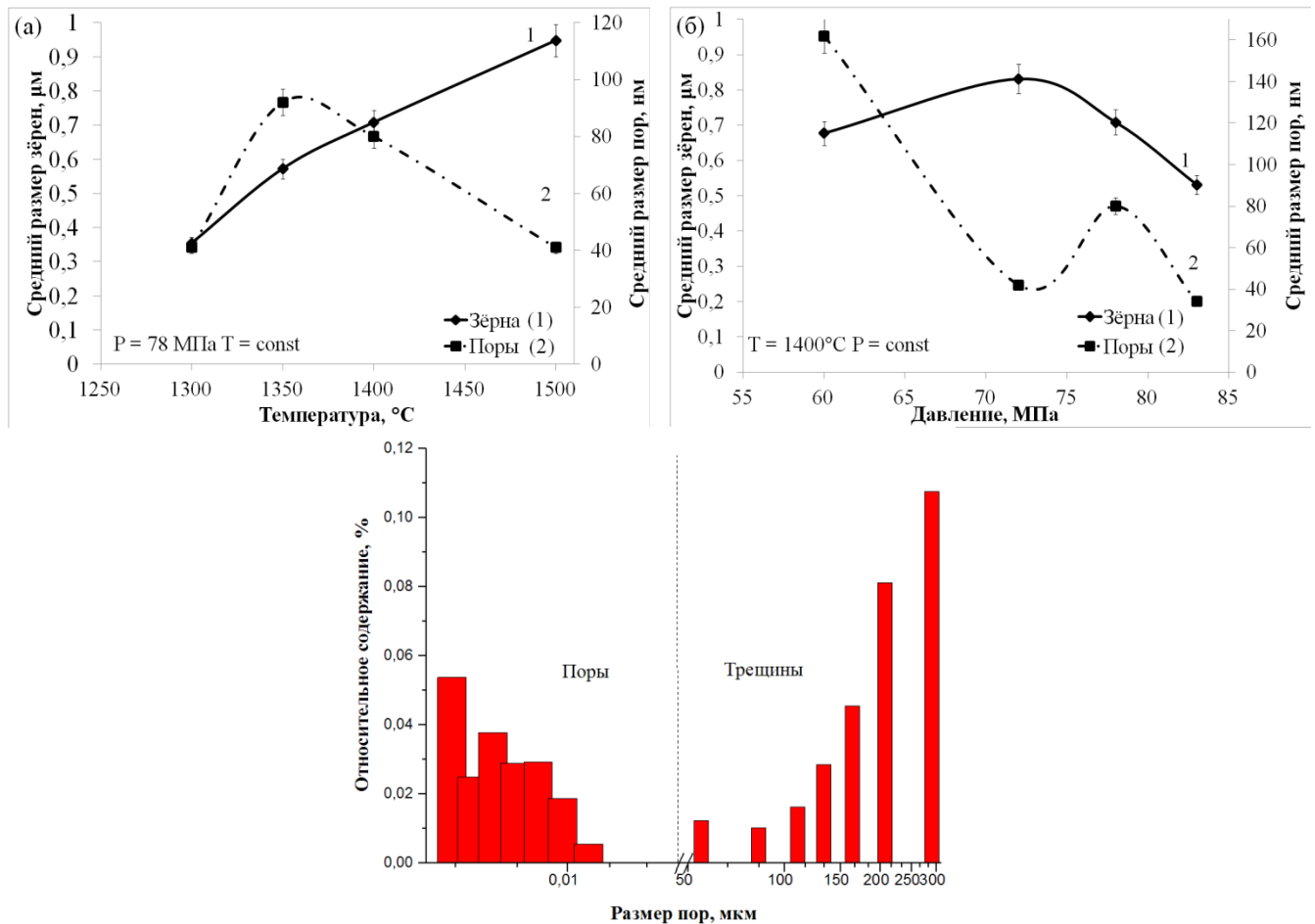


Рисунок 4.15 – Зависимость среднего размера зёрен и пор керамики на основе $MgAl_2O_4$ от (а) температуры спекания и (б) давления статической подпрессовки; (в) типичная гистограмма объёмного распределения пор по размерам в керамике на основе $MgAl_2O_4$

Повышение температуры спекания с 1300°C до 1500°C приводит к монотонному увеличению размеров зёрен с 354 нм до 831 нм. Наибольшей размер пор (162 нм) наблюдается при температуре 1400°C и давлении подпрессовки 60 МПа, а при других значениях температуры и давления могут быть уменьшены в 2 – 4 раза.

Полученные результаты согласуются с работой [169], по данным которой спекание ультрадисперсной керамики $MgAl_2O_4$ целесообразно проводить при

температуре 1300°C, поскольку наиболее интенсивное и равномерное уплотнение спекаемого материала наблюдается при указанной температуре, а её превышение приводит к росту размеров зерна и уменьшению интенсивности уплотнения.

При увеличении давления подпрессовки с 60 до 83 МПа для серий образцов, изготовленных при высоких скоростях нагрева (серии 1 и 2), наблюдается изменение размеров зёрен в пределах от 531 до 948 нм. Наименьший размер зерен (531 нм) наблюдается при давлении 72 МПа. Средний размер остаточных пор с увеличением давления уменьшается с 162 нм до 34 нм.

Температура оказывает заметное влияние на размер зерен керамики при спекании с высокими скоростями нагрева. Влияние давления прессования выражено менее явно. Полученные результаты согласуются с публикациями [74, 185], в одной из которых отмечается, что при относительно низких давлениях прессования 63-95 МПа основной вклад в кинетику роста зёрен вносят температура спекания и продолжительность термического воздействия.

Образцы керамики, изготовленные при низких скоростях нагрева (Серия 3 и Серия 4) при температуре 1300°C обнаруживают увеличение размеров зёрен с 550 нм до 1040 нм при уменьшении скорости изменения температуры с 26 до 6,5 °C/мин, а также снижение размеров и содержания пор, корректная количественная оценка которых методами анализа СЭМ-изображений не представляется возможной. Средняя плотность этих образцов несколько превышает значение предыдущих серий ЭИПС при высоких скоростях нагрева.

Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы состоят из алюмомагниевого шпинели кубической модификации. Присутствия на рентгенограммах рефлексов посторонних фаз обнаружено не было.

Влияние режимов электроимпульсного плазменного спекания на оптические и упруго-пластические свойства керамики на основе $MgAl_2O_4$

На рисунке 4.16 представлены результаты измерения спектров светопропускания образцов АМШ-керамик, изготовленных в различных режимах ИПС. На основе этих данных, с использованием уравнения (2.8), проведено сопоставление параметров прозрачности образцов с режимами их консолидации.

Полученные при высоких скоростях спекания образцы АМШ-керамики демонстрируют прозрачность в инфракрасной области спектра и весьма слабое пропускание в видимой области (рисунок 4.16 а, б). Связать эту особенность с морфологическими характеристиками керамики нельзя. Очевидно, данное обстоятельство обусловлено режимами ЭИПС, которые влияют на концентрацию кислородных вакансий в кристаллической решётке материала. Спектр пропускания образцов, изготовленных при низких скоростях спекания, сдвинут в левую область диапазона длин волн (рисунок 4.16 в, г) и имеет в нём достаточно высокую прозрачность. Величина комплексного параметра оптического качества ($k \cdot h_{0.1}$) достигает 2954,10 мм².

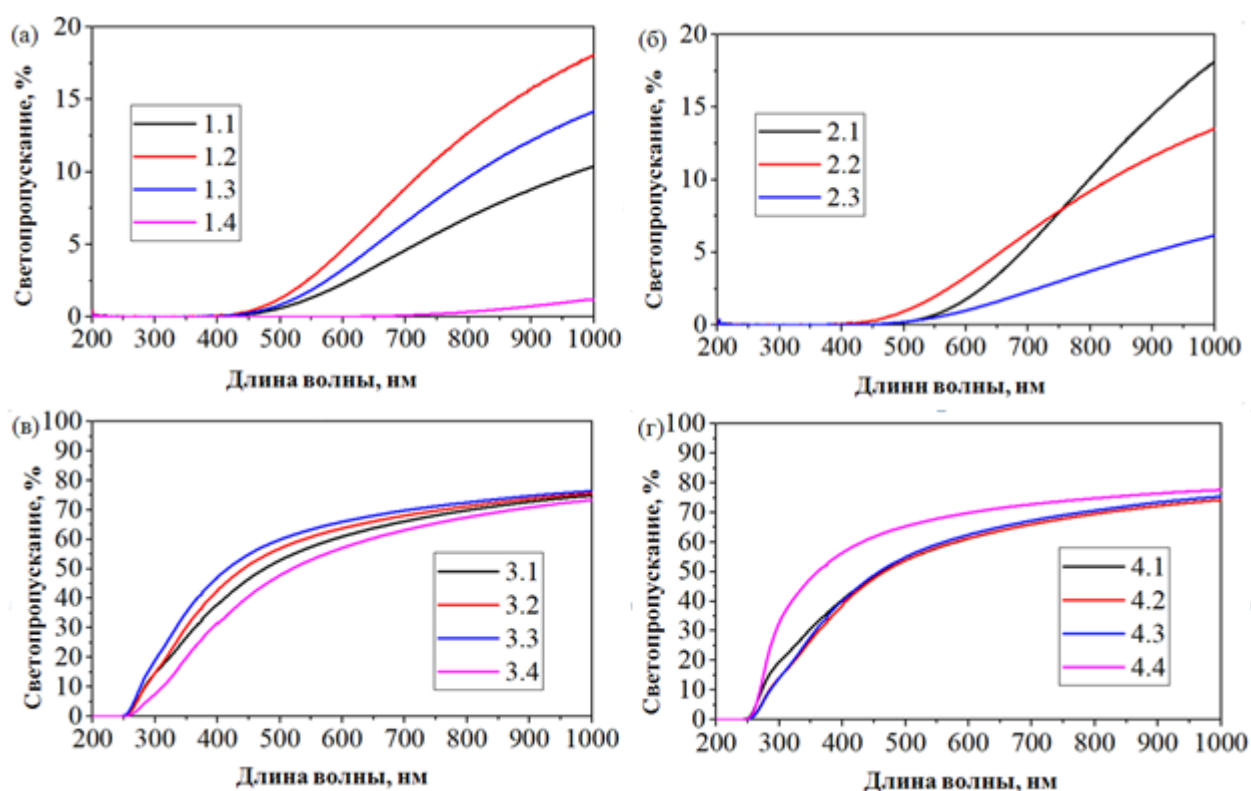


Рисунок 4.16 – Спектры пропускания образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$ для образцов серии №1(а) и №2 (б) №3 (в) и №4 (г)

В таблице 4.12 представлены значения светопропускания на длине волны 555 нм ($T_{\lambda=555nm}$) и параметра качества ($k \cdot h_{0.1}$), для всех исследованных серий образцов. На основе полученных численных критериев можно выделить диапазоны режимов ЭИПС, оптимальные для получения изделий из АМШ с высокими оптическими характеристиками.

Таблица 4.12. Параметры оптического качества и светопропускания образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$, изготовленных в различных режимах электроимпульсного плазменного спекания

Серия	№ образца	Давление подпрессовки, МПа	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Параметр оптического качества, мм ²	Светопропускание на длине волны 555 нм, %
№1	1.1	78	1300	50	0,39	1,42
	1.2		1350		0,66	2,91
	1.3		1400		0,57	1,99
	1.4		1500		0,09	0,01
№2	2.1	60	1400		0,48	0,78
	2.2	72			0,50	2,10
	2.3	83			0,28	0,56
№3	3.1	82	1300	6,5	2085,57	57,89
	3.2	72			2318,09	63,68
	3.3	62			2558,50	61,14
	3.4	52			1756,64	53,59
№4	4.1	72		6,5	1999,39	58,38
	4.2			8,7	2018,28	58,49
	4.3			13	2229,89	59,61
	4.4			26	2954,10	72,59

Оптимизационные зависимости, для образцов, изготовленных при высоких скоростях нагрева, проследить не удастся, поскольку характеристики светопропускания в исследованном диапазоне длин волн для них чрезвычайно низкие.

Оптимальными параметрами в исследованных режимах ЭИПС, позволяющими достигнуть максимальное светопропускание в видимой области спектра, оказались следующие: давление подпрессовки – от 60 до 70 МПа; температура – от 1250 до 1300°С, скорость нагрева при синтезе – от 20 до 30 °С/мин.

Результаты измерения механических характеристик образцов АМШ-керамики представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Механические характеристики, микротвёрдость H_V и трещиностойкость K_{IC} керамики на основе $MgAl_2O_4$

№ образца	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость $МПа \cdot м^{1/2}$
1.1	16,67	3,23
1.2	16,30	3,10
1.3	17,55	3,57
1.4	16,69	3,61
2.1	17,29	3,66
2.2	17,45	4,14
2.3	17,06	3,83
3.1	17,61	-
3.2	18,25	-
3.3	17,75	-
3.4	18,13	-
4.1	18,75	-
4.2	17,97	-
4.3	18,16	-
4.4	18,52	-

Результаты исследований показали, что значение H_V керамики, обладающей наилучшим светопропусканием, составляет 18,52 ГПа. Значения H_V образцов серий 1 и 2, меньше на 2 ГПа, чем у образцов серий 3 и 4.

Продемонстрировано успешное применение предложенного критерия оптического качества $kh_{0,1}$ для оптимизации технологических режимов ЭИПС АМШ-керамики. Это подтверждает универсальность предложенного критерия для ОПКМ различных составов на основе порошков оксидных соединений.

Выявлен режим ЭИПС (температура – 1300 °С; давление подпрессовки – от 72 МПа; скорость нагрева –26 °С/мин), позволяющий изготавливать высокоплотную ($\rho = 98,9 \%$) прозрачную АМШ-керамику с субмикронным размером зерна ($D = 550$ нм) и высокими эксплуатационными характеристиками ($T_{\lambda=600nm} = 70 \%$, $H_V = 18,52$ ГПа).

4.3.2. Влияние активатора оксида церия на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели

Для исследования влияние активатора люминесценции на микроструктуру, оптические и механические характеристики керамики на основе алюмомагниевого

шпинели был выбран оксид церия, как наиболее распространенный преобразователь оптического излучения. Образцы для исследования изготавливали в следующем режиме: давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме составляло 72 МПа. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па при температуре 1400°C. Продолжительность выдержки при максимальной температуре для всех образцов была одинаковой и составляла 10 минут. Концентрация оксида церия варьировалась в диапазоне от 0,005 до 0,1 мас. % [187].

Анализ микроструктуры, выполненный по результатам СЭМ показал, что разрушение керамики происходит по транскристаллитному механизму (рисунок 4.17 а). Средний размер зёрен остался в пределах субмикронного диапазона. Размеры остаточных пор не превысили 172 нм. Частицы оксида церия (белые включения) распределены относительно равномерно (рисунок 4.17 б). Размеры частиц сопоставимы с размерами структурных элементов исходного порошка и находятся в широких пределах от десятков нанометров до нескольких микрон.

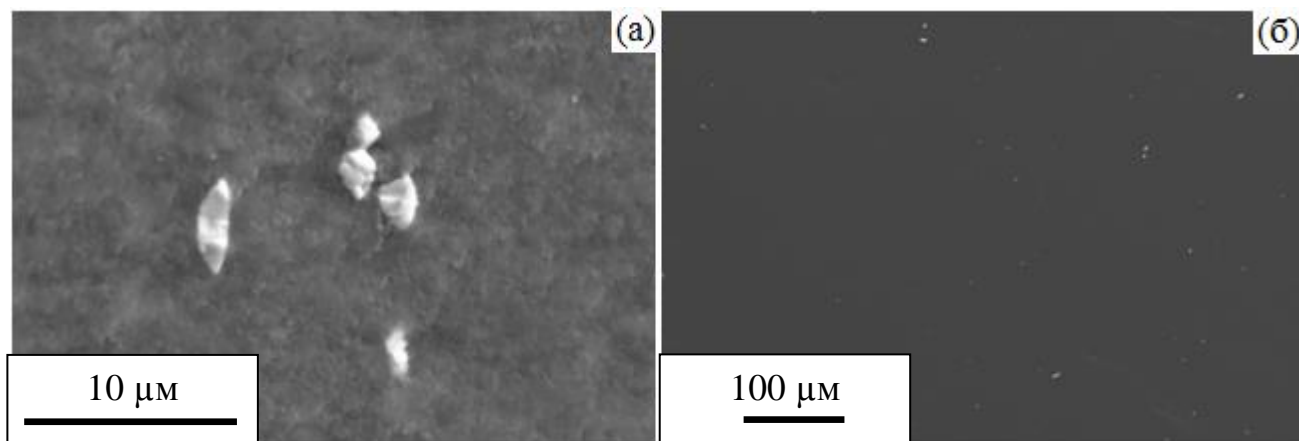


Рисунок 4.17 – Типичные СЭМ-снимки (а) поверхности скола; (б) торцевой полированной поверхности образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$, активированной церием

Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы состоят из алюмомагниевого шпинели кубической модификации. Присутствие посторонних фаз обнаружено не было. Отсутствие рефлексов характерных для оксида церия объясняется его малым содержанием, которое существенно ниже предела чувствительности (5 мас. %) дифрактометра.

По данным рентгенофазового анализа был определен средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) основной фазы (размеры кристаллитов D) (таблица 4.14), параметр кристаллической решетки (a) и микроискажения кристаллической решетки (ϵ).

Таблица 4.14 – Структурные характеристики керамики на основе $MgAl_2O_4$, активированной церием

Концентрация CeO_2 , мас. %	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллитов, нм	Микронапряжения кристаллической решетки, отн. ед.
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	8,0860	36,2	0,000442
0	8,0844	364,5	0,000092
0,005	8,0842	394,6	0,000100
0,01	8,0839	465,8	0,000079
0,05	8,0840	403,1	0,000098
0,1	8,0859	412,9	0,000086

Результаты рентгенофазового анализа показывают 10-11 кратное увеличение размеров кристаллитов после ЭИПС. Образец АМШ-керамики без активатора CeO_2 характеризуется значением ϵ равным 0,000092 и D равным 364,5 нм. Максимальное значение D и ϵ демонстрирует образец, содержащий 0,01 мас. % CeO_2 .

Результаты исследования спектров светопропускания в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм для всех образцов представлены на рисунке 4.18.

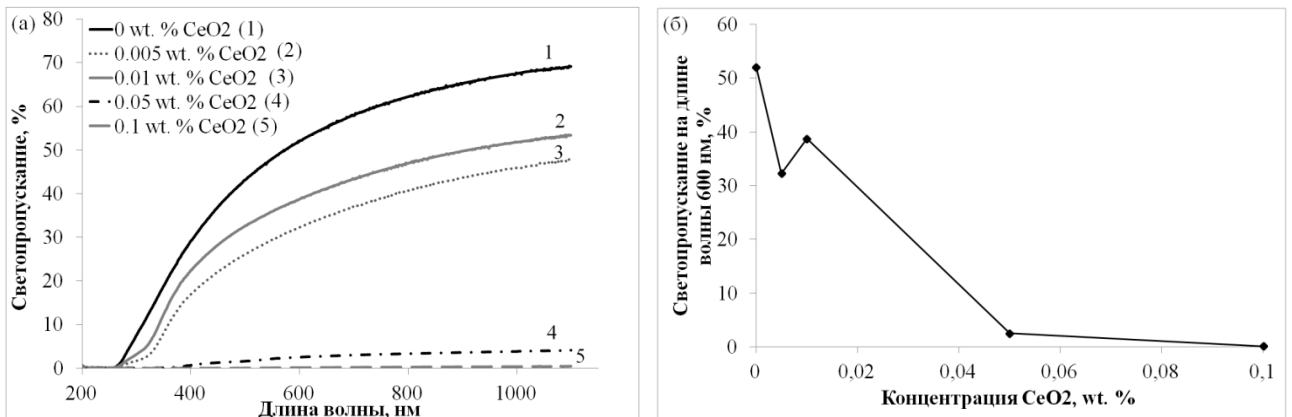


Рисунок 4.18 – (а) Спектры светопропускания образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$ с различной концентрацией CeO_2 ; (б) зависимость коэффициента светопропускания на длине волны 600 нм от концентрации CeO_2

Граница светопропускания полученной керамики лежит в области 250 нм. Светопропускание АМШ-керамики достигает 52,03% на длине волны 600 нм. Среди образцов, активированных CeO_2 максимальное светопропускание ($\approx 38,75\%$ на длине волны 600 нм) демонстрирует образец, содержащий 0,01 мас. % (рисунок 4.18б). Минимальный уровень светопропускания ($\approx 0,16\%$ на длине волны 600 нм) зарегистрирован у образца с содержанием 0,1 мас. % оксида церия. Таким образом, в исследованном диапазоне концентраций допанта наблюдается тенденция к понижению светопропускания АМШ-керамики с увеличением концентрации CeO_2 . Люминесцентные свойства керамики рассмотрены в статье [187].

Результаты измерения механических свойств образцов представлены в таблице 4.15. Видно, что увеличение концентрации допанта в АМШ-керамике от 0 до 0,1 мас. % приводит к изменению H_V с $15,76 \pm 0,41$ до $17,42 \pm 0,23$ ГПа, максимум которой наблюдается при концентрации 0,01 мас. %. Изменению K_{IC} с $3,72 \pm 0,07$ до $3,26 \pm 0,06$ МПа·м^{1/2}, максимум наблюдается при концентрации 0,005 мас. %.

Таблица 4.15 - Физико-механические свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, активированной церием

Содержание CeO_2 , мас. %	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Светопропускание на длине волны 600 нм, %	Оптическая плотность на длине волны 600 нм, 1/см
0	98,14	$16,21 \pm 0,36$	$3,72 \pm 0,07$	52,03	3,02
0,005	98,29	$15,76 \pm 0,41$	$3,92 \pm 0,08$	32,29	4,71
0,01	98,32	$17,42 \pm 0,23$	$3,82 \pm 0,08$	38,75	3,91
0,05	98,78	$15,96 \pm 0,20$	$3,51 \pm 0,07$	2,54	15,74
0,1	98,35	$16,38 \pm 0,7$	$3,26 \pm 0,06$	0,16	29,06

Изучено влияние оксида церия на оптические и механические свойства АМШ-керамики. Показано, что увеличение концентрации CeO_2 от 0 до 0,1 мас. % приводит к практически полной потере светопропускания (с 52,03 до 0,16 %) и к понижению K_{IC} (с $3,72 \pm 0,07$ до $3,26 \pm 0,06$ МПа·м^{1/2}). Наблюдаемое изменение H_V

существенно не выходит за пределы доверительного интервала определения этой величины.

Введение в АМШ 0,005 мас% CeO_2 приводит к значимому изменению ряда свойств консолидированной керамики: понижению светопропускания на 20 %, понижению H_V на 0,45 ГПа и K_{IC} на 0,2 МПа·м^{1/2}.

Исходя из практического назначения разрабатываемого материала, оптимальным сочетанием исследованных свойств ($T_{\lambda=600\text{нм}}$ - 38,75%, H_V - 17,42±0,23 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений - 3,82±0,08 МПа·м^{1/2}) на наш взгляд обладает образец с содержанием оксида церия 0,01 мас. %.

4.3.3. Влияние активатора оксида тербия на микроструктуру свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели

Консолидацию ОПКМ на основе алюмомагниевого шпинели с добавками оксида тербия изготавливали в следующем режиме: давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме варьировалось от 100 до 140 МПа. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10⁻³ Па при температуре 1300°С. Продолжительность выдержки при максимальной температуре для всех образцов была одинаковой и составляла 10 минут [188]. Концентрация оксида тербия варьировалась в диапазоне от 0,1 до 5 мас. % [189].

Анализ микроструктуры АМШ-керамики, выполненный по результатам электронной микроскопии (рисунок 4.19 а), обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзёренных границ; средний размер зёрен керамики остался в субмикронном диапазоне и не превысил 950 нм. Размеры остаточных пор, по результатам электронной микроскопии, не превысили 165 нм.

На рисунках 4.19 б – 4.19 г представлены типовые СЭМ-изображения полированной торцевой поверхности исследуемых керамик, с добавками оксида тербия в количестве от 0,1 до 5 мас. %. Частицы допанта (белые включения) распределены относительно равномерно, они имеют размеры от десятков нанометров до нескольких микрон, что сопоставимо с размерами исходных

агломератов порошка допанта. По-видимому, добиться полного разрушения агломератов возможно путем увеличения мощности и длительности ультразвукового воздействия в процессе кавитационной обработки порошковых смесей, при этом следует учитывать возможный активационный эффект ультразвуковой обработки.

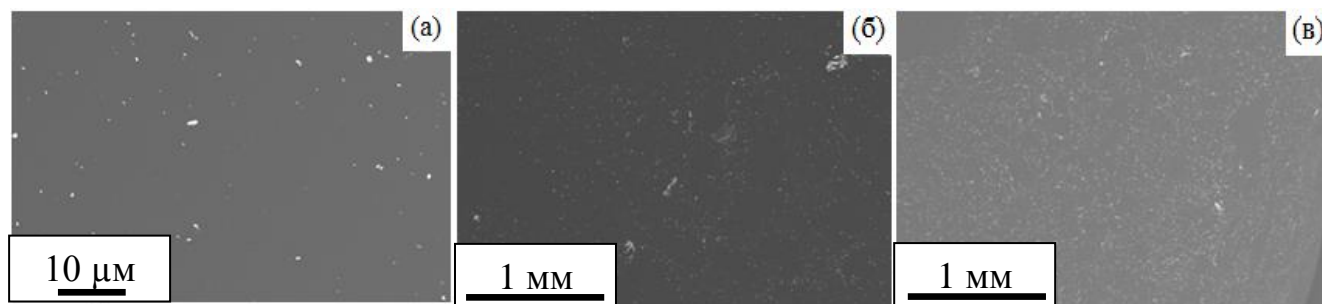


Рисунок 4.19 – Типичные СЭМ-керамики на основе $MgAl_2O_4$, активированной Tb_4O_7 в количестве (а) 0,1 мас. %, (б) 1 мас. %, (в) 5 мас. %

Исследование компонентного состава керамики методом ЭДС показало, что исследуемый материал содержит кислород, магний, алюминий и тербий в количествах, соответствующих стехиометрическому составу алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) и оксида тербия (Tb_4O_7 в пределах от 0,1 до 5 мас. %).

По данным РФА для основной фазы исходного порошка и консолидированной керамики были определены средний размер областей когерентного рассеяния (размеры кристаллитов D) и параметр a кристаллической решётки, представленные в таблице 1.

Таблица 4.16 - Параметр решетки, микроискажения и размеры кристаллитов образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$, активированной оксидом тербия

Содержание Tb_4O_7 , мас. %	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллитов, нм
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	8,0860	36,2
0	8,0844	364,5
0,1	8,0854	494,05
1	8,0838	543,21
5	8,0837	615,49

Результаты рентгенофазового анализа показывают 10-17 кратное увеличение D после ЭИПС. Значение D АМШ-керамики без добавок составляет

364,5 нм. Введение в АМШ-керамику от 0,1 до 5 мас. % Tb_4O_7 приводит к линейному увеличению D с 364,5 до 615,49 нм. Это, по-видимому, обусловлено повышенным содержанием крупных агломератов оксида тербия в исследуемых образцах и подтверждается СЭМ-снимками (рисунок 4.19).

Результаты исследования спектров светопропускания в диапазоне 200-1100 нм АМШ-керамики допированной Tb_4O_7 представлены на рисунке 4.20. Граница светопропускания находится в области 250 нм. Наблюдается увеличение светопропускания от видимого к инфракрасному диапазону. Светопропускание АМШ-керамики без добавок достигает 65,32% на длине волны 600 нм. Среди активированных образцов наибольшее светопропускание ($T_{\lambda=600\text{нм}} \approx 55\%$) демонстрирует образец с концентрацией оксида тербия 0.1 мас. % (рисунок 4.20б). Минимальный уровень светопропускания ($T_{\lambda=600\text{нм}} \approx 11\%$) зарегистрирован у образца с содержанием Tb_4O_7 в количестве 5 мас. %.

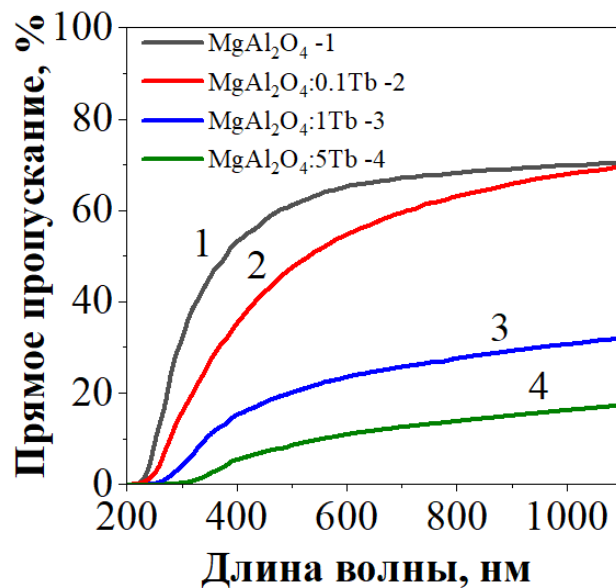


Рисунок 4.20 - Спектры светопропускания образцов на основе алюмомагниевого шпинели с различной концентрацией Tb_4O_7

В исследованном диапазоне концентраций допанта, наблюдается тенденция к понижению светопропускания АМШ-керамики. Это хорошо согласуется с результатами, полученными ранее при допировании АМШ-керамики оксидами церия (раздел 4.3.2) или иттербия [190]. Исследования люминесцентных свойств керамики подробно представлены в статье [166].

Результаты измерения механических характеристик образцов представлены в таблице 4.17. С увеличением концентрации оксида тербия с 0 до 5 мас. % наблюдается повышение H_V с $16,62 \pm 0,46$ до $17,29 \pm 0,34$ ГПа. Максимум наблюдается при концентрации 5 мас. %. Значение K_{IC} уменьшается с $3,67 \pm 0,07$ до $3,59 \pm 0,07$ МПа·м^{1/2}. Максимальное значение наблюдается при концентрации 0,1 мас. %.

Таблица 4.17 – Механические характеристики керамики на основе алюмомагниевого шпинели с добавками оксида тербия

Содержание Tb_4O_7 , мас. %	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
0	$16,62 \pm 0,46$	$3,67 \pm 0,07$
0,1	$17,05 \pm 1,11$	$4,26 \pm 0,08$
1	$16,78 \pm 0,34$	$3,69 \pm 0,07$
5	$17,29 \pm 0,34$	$3,59 \pm 0,07$

Таким образом, увеличение концентрации Tb_4O_7 в исследованных диапазонах приводит к понижению $T_{\lambda=600nm}$ с 65,32 до 11,13 %, H_V с $3,67 \pm 0,07$ до $3,59 \pm 0,07$ МПа·м^{1/2}, уменьшению D с 365,5 до 247,12 нм. Наблюдаемое изменение H_V существенно не выходит за пределы доверительного интервала определения этой величины.

С точки зрения практического применения разрабатываемого материала оптимальным сочетанием исследованных свойств ($T_{\lambda=600nm}$ - 54,78 %, H_V - $17,05 \pm 1,11$ ГПа, K_{IC} - $4,26 \pm 0,08$ МПа·м^{1/2}), обладает образец с содержанием оксида тербия 0,1 мас. %.

Обобщая экспериментальные результаты, представленные в разделах 4.3.2 и 4.3.3, по исследованию влияния добавок оксидов РЗЭ (CeO_2 , Tb_4O_7) на свойства прозрачной АМШ-керамики и результаты, полученные для YSZ и Eu_2O_3 (раздел 4.2.3), можно заключить, что предельной концентрацией добавок в ОПКМ на основе YSZ и АМШ является 0,1 мас. %. Такая концентрация позволяет сохранить оптимальное сочетание оптических и механических характеристик керамики. Превышение этой концентрации добавок приводит к понижению светопропускания до относительно низких величин и ограничивает область практического применения исследуемых материалов.

4.4. Процессы электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната

С целью минимизации остаточной пористости и определения оптимальных диапазонов режимов изготовления оптически прозрачных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната определяли путём исследования динамики линейной усадки в процессе ЭИПС при температуре 1650 °С и давлении статической подпрессовки 40 МПа. Термограмма консолидации представлена на рисунке 4.21.

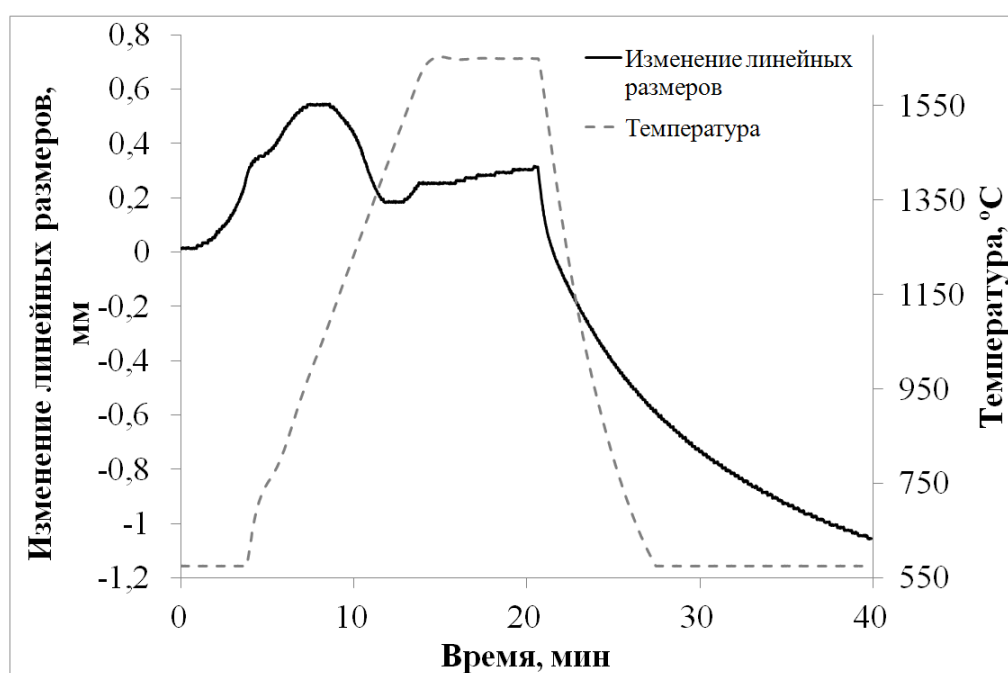


Рисунок 4.21 – Изменение линейных размеров керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием в процессе нагрева до 1650 °С под давлением статической подпрессовки 40 МПа

Анализ полученных данных, позволил установить следующие особенности в протекании процесса ЭИПС. Изменение линейных размеров в диапазоне температур от 580 °С до 920 °С обусловлено термическим расширением материала. После температуры 1090 °С интенсивность процессов спекания увеличивается, они преобладают над процессами термического расширения материала, вплоть до температуры 1600 °С, и сопровождаются понижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. В диапазоне температур 1600-1650 °С усадка замедляется, а по достижению температуры изотермической выдержки

(1650 °С) прекращается полностью. Начинается расширение материала, что свидетельствует о завершении процесса термической консолидации.

При электроимпульсном плазменном спекании порошка прекурсора YAG, как и при традиционном спекании, происходит образование фазы граната, а процесс спекания является реакционным.

Таким образом, поиск оптимальных режимов ЭИПС керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием целесообразно проводить при давлениях статической подпрессовки не менее 40 МПа в диапазоне температур от 1400 °С до 1600 °С. Спекание ниже указанных диапазонов температур, видимо, не позволяет достигнуть максимально плотной структуры, а спекание при температурах выше указанных приведёт к увеличению размера зерна без дальнейшего уплотнения спекаемого материала.

Для получения плотной микроструктуры керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, как и для всех ОПКМ, целесообразным является увеличение продолжительности ЭИПС до такого значения, при котором будет достигнуто беспористое состояние керамики.

Дальнейшие эксперименты по оптимизации электроимпульсного плазменного спекания иттрий-алюминиевого граната проводили в установленном диапазоне температур со скоростью нагрева, выбранной в диапазоне от 10 до 100 °С/мин; давление статической подпрессовки в графитовой пресс-форме составляло 100 МПа; процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па. Продолжительность изотермической выдержки при максимальной температуре варьировали от 3 до 15 минут.

Проводили спекание трёх серий образцов:

- Серия 1 – ЭИПС при одинаковом давлении, разной температуре и одинаково высокой скорости нагрева;
- Серия 2 – ЭИПС при одинаковом давлении, одинаковой температуре, разном времени изотермической выдержки и одинаково высокой скорости нагрева;

- Серия 3 – ЭИПС при одинаковом давлении, разной температуре и одинаково низкой скорости нагрева;

Фотографии образцов YAG-керамики, изготовленных методом ЭИПС представлены на рисунке 4.22.



Рисунок 4.22 – Фотографии керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием YAG-керамики, изготовленные методом электроимпульсного плазменного спекания

В таблице 4.18 представлены результаты измерения плотности образцов YAG-керамик, изготовленных в различных режимах ЭИПС.

Таблица 4.18 – Режимы электроимпульсного плазменного спекания и результаты измерения плотности керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Серия	№ образца	Время выдержки, мин	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Относительная плотность, %
№1	1.1	3	1400	50	95,3
	1.2		1450		95,6
	1.3		1500		95,6
	1.4		1600		95,9
№2	2.1	3	1400	10	95,3
	2.2	10			96,6
	2.3	15			96,8
№3	3.1	15	1400	10	97,1
	3.2	15	1500		97,3
	3.3	15	1600		98,8

ЭИПС при высоких скоростях нагрева (серия №1 и №2) не привело к достаточному уплотнению керамики. Относительная плотность, значение которой не превышало 96,8 % от теоретического значения (4,55 г/см³), образцов оказалась

не достаточной для получения качественного прозрачного материала (рисунок 4.23), тем не менее, такая керамика может быть использована в изделиях технического назначения.

Плотность образцов, изготовленных при низких скоростях нагрева (серия №3) достигает 98,8% от теоретического значения и является достаточной для получения прозрачного материала (рисунок 4.22). Прозрачными оказались образцы, полученные при температуре 1600 °С.

Дальнейшие исследования эксплуатационных свойств YAG:Ce-керамики проводили только на прозрачных образцах.

На рисунке 4.23 представлено типичный СЭМ-микроснимок боковой поверхности скола образцов YAG:Ce-керамики. Разрушение керамики происходит преимущественно по интеркристаллитному механизму. Размеры зёрен керамики лежат в диапазоне от 293 нм до 12,4 мкм, что соответствует размерам частиц исходного порошка. Средний размер зёрен составил 5,3 мкм.

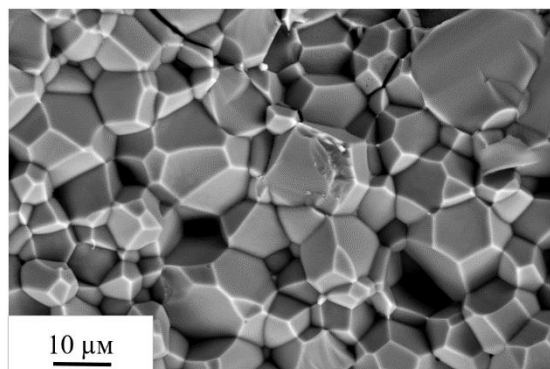


Рисунок 4.23 - СЭМ – микроснимок керамик на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы состоят из иттрий-алюминиевого граната кубической модификации. Присутствие оксида церия не обнаружено ввиду его низкой концентрации, меньшей, чем разрешающая способность метода. Все обнаруженные рефлексы характерны для фазы YAG и соответствуют эталонной дифрактограмме PDF-Card #010-83-7850. В результате определены значения параметра a (12,0120 Å), средний размер кристаллитов D (1831,84 нм) и относительные микронапряжения кристаллической решетки ε (0,000071 отн. ед.).

Исследование фазового и элементного состава керамики методом ЭДС подтвердило, что исследуемый материал состоит из иттрий-алюминиевого граната с добавкой оксида церия в заданном количестве.

Результаты исследования оптических свойств YAG:Ce-керамик, изготовленных в оптимальном режиме, представлены на рисунке 4.24

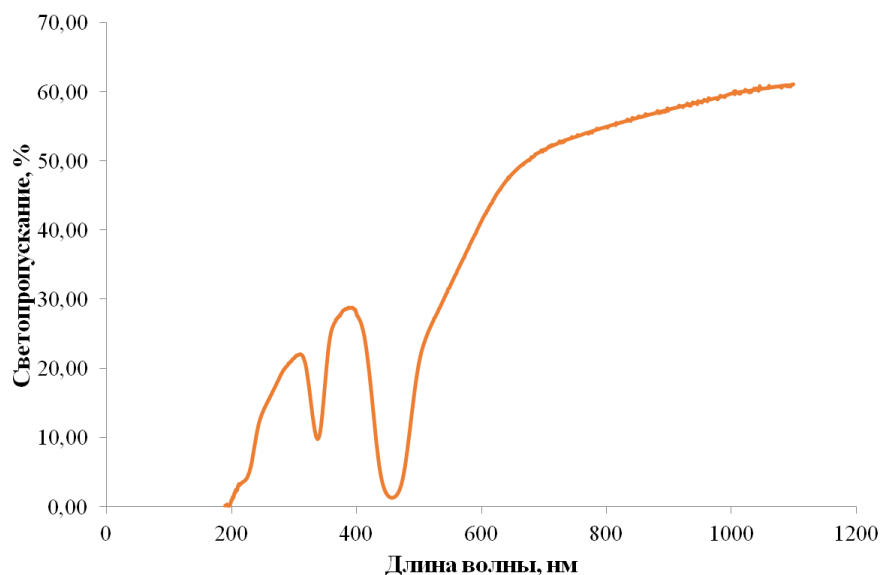


Рисунок 4.24 – Типичный спектр светопропускания образцов керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Полученные керамические образцы оказались прозрачными в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра электромагнитного излучения. Левая граница светопропускания керамики лежит в области 200 нм. Светопропускание ультрафиолетовой области спектра на длине волны 390 нм достигает 28,7%, в видимой на длине волны 600 нм достигает 41,5% и в инфракрасной на длине волны 1100 достигает 61,1%.

Относительно низкое значение светопропускания в ультрафиолетовой области по сравнению с видимой на длине 340 нм обусловлено фотолюминесценцией исследуемого материала, полоса возбуждения люминесценции которого находится в области 340 нм [92,191-193].

Определена микротвердость HV ($15,01 \pm 1,05$ ГПа) образцов YAG:Ce-керамики.

В результате проведённого комплекса исследований по консолидации и изучению микроструктуру оптических и -механических свойств YAG:Ce-керамик на основе микродисперсной механической смеси порошков **определен оптимальный технологический режим электроимпульсного плазменного спекания (температура спекания: 1600 °С; давление подпрессовки: 100 МПа; изотермическая выдержка на максимальной температуре: 15 минут; скорость нагрева: 10°С\мин) прозрачной YAG:Ce-керамики (относительная плотность 98,8%) с приемлимым светопропусканием (41,5%) и высокой микротвердостью (15±1,05 ГПа).**

Установлено, что изготовление прозрачной керамики на основе YAG методом ЭИПС, в исследованном диапазоне режимов, возможно только при низких скоростях нагрева. Аналогичная закономерность наблюдается для всех прозрачных керамик, исследуемых в диссертации составов. Это позволяет сформулировать следующий вывод: **использование низких скоростей нагрева (10 °С/мин и ниже) в процессе ЭИПС является одним из необходимых условий для формирования ОПКМ.**

4.5. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при электроимпульсном плазменном спекании прозрачной керамики

Для определения степени влияния взаимной укладки частиц на процессы формирования их структуры и уплотнения при спекании использовали модели упаковки частиц различной плотности, построенные методом дискретных элементов по алгоритму Ичикавы в специализированном программном обеспечении «S3D- PorousStructure 2.3».

Были подготовлены модели упаковки частиц сферической формы с гранулометрическим составом, аналогичным составу исследуемых порошков $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$, результаты которого представлены в разделе 2.1.

При подготовке моделей учитывались плотность реальных прессовок и некоторые особенности морфологии порошков, обнаруженные при проведении сканирующей электронной микроскопии. В частности, для получения модели обнаруженных в реальных порошках агломератов было симитировано взаимное проникновение сферических частиц с коэффициентом 0,9. Различная плотность модельных компактов достигалась подбором режимов алгоритма упаковки со средними координационными числами в диапазоне от 2 до 6. В качестве примера, на рисунке 4.25, представлены результаты имитационного моделирования упаковки частиц нанодисперсного порошка $MgAl_2O_4$ и полученные на их основе модели пористой структуры.

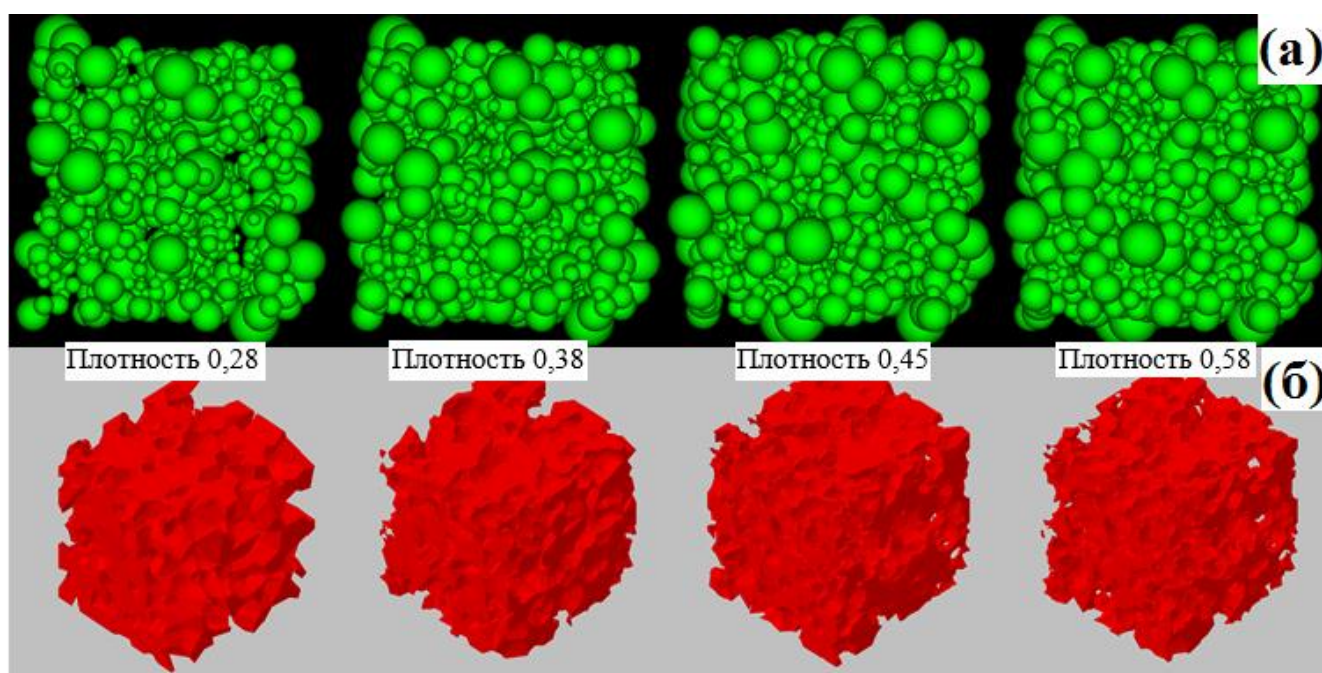


Рисунок 4.25 – Результаты имитационного моделирования (а) упаковок частиц нанодисперсного порошка $MgAl_2O_4$ и (б) пористой структуры различной плотности

Построенные модели с характеристиками, максимально приближенными к характеристикам реальных прессовок, исследуемых нанопорошков, позволили провести имитацию процесса термической консолидации порошкового тела. Имитация процесса спекания проводилась в специализированном модуле «S3D-Evolution». Для обеспечения достаточной статистической представительности набора полученных в результате моделирования зёрен, с учётом известных коэффициентов рекристаллизации материалов, были построены исходные модели упаковки частиц в количестве 64000 штук. Имитационное спекание под давлением проводили до момента достижения беспористого состояния. Результаты имитации последовательной эволюции зёрненной структуры при моделировании спекания (рисунок 4.26) совпадают с результатами измерений на реальной керамик.

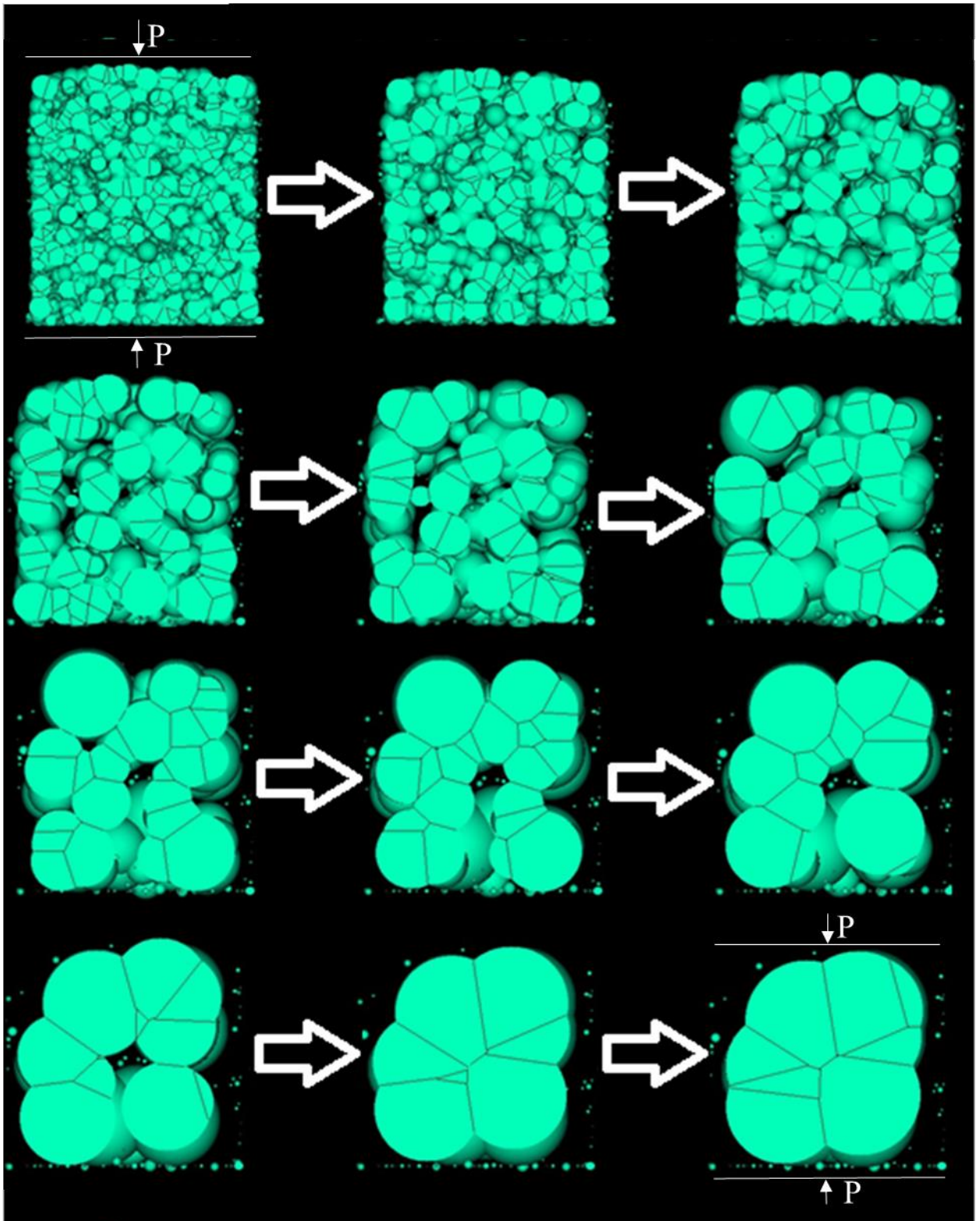


Рисунок 4.26 - Эволюция зёрненной структуры (слева направо – сверху вниз) при моделировании процесса высокотемпературного спекания под давлением исследуемых нанопорошков алюмомагнезиальной шпинели и иттрий-стабилизированного диоксида циркония до беспористого состояния. Основное отличие электроимпульсного плазменного спекания от горячего прессования и традиционных методов спекания заключается в способе нагрева. При

горячем прессование и традиционном спекание нагрев осуществляется за счёт внешнего тепла, выделяемого нагревательными элементами технологического оборудования. При ЭИПС нагрев осуществляется за счёт тепла, выделяемого консолидируемым материалом и/или пресс-формой в результате прохождения через них электрического тока. Кроме того, ЭИПС обеспечивает формирование прозрачного материала при меньших давлениях и за относительно короткое время по сравнению традиционным спеканием и горячим прессованием. Низкая продолжительность процесса ЭИПС в свою очередь минимизирует вероятность образования внутризёренных пор.

Проведённое моделирование процессов консолидации нанодисперсных порошков $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$ подтвердило, что в найденном оптимальном диапазоне режимов ЭИПС выбраны температура и продолжительность процесса, достаточные для получения беспористой структуры, но не выходящие за пределы, которые приводят к избыточной рекристаллизации.

4.5.1. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Параметры процесса выбраны достаточными для получения беспористой структуры и ограничения избыточной рекристаллизации. Температура спекания выбрана в соответствие с диаграммой состояния системы $ZrO_2-Y_2O_3$, представленной в разделе 1.1.1. Исследование процессов уплотнения и формирования керамики проводили путём анализа кривых изменения относительной плотности керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония от температуры спекания в процессе ЭИПС (рисунок 4.27),

Температурные зависимости уплотнения, как для исходного порошка диоксида циркония, так и для смесей с оксидом европия, имеют монотонный характер.

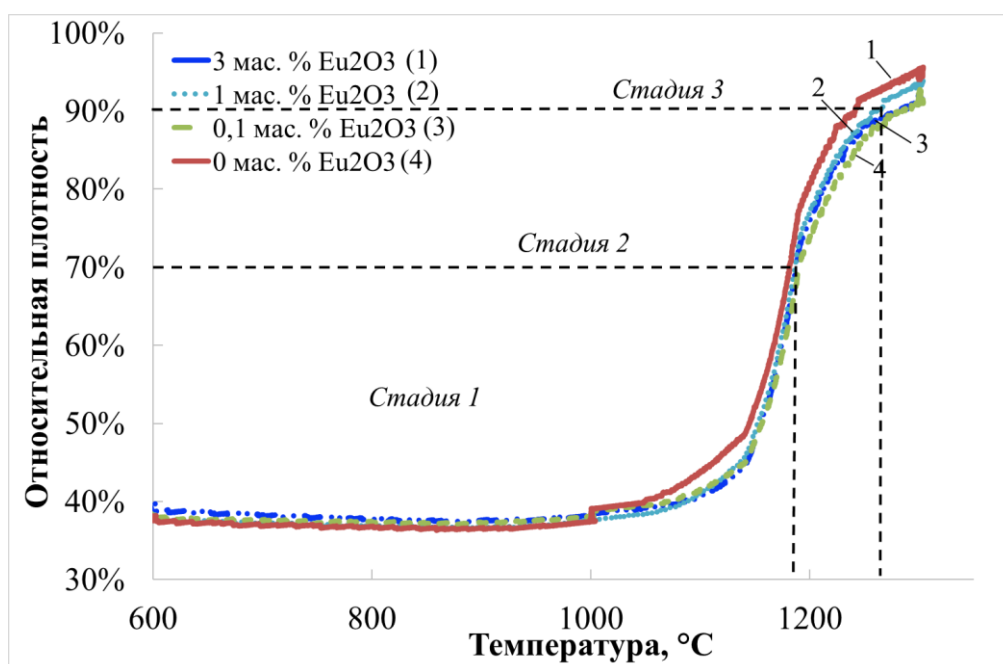


Рисунок 4.27 – Зависимость изменения относительной плотности от температуры при электроимпульсном плазменном спекании керамики на основе нанодисперсного порошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония, в том числе с добавками оксида европия

Температурные зависимости уплотнения, как для исходного порошка диоксида циркония, так и для смесей с оксидом европия, имеют монотонный характер. Представленный вид зависимостей характерен для твердофазного спекания [170], а процессы происходящие при ЭИПС могут быть описаны в виде последовательности процессов начальной (1), промежуточной (2) и финальной (3) стадий спекания [171].

Первая (начальная) стадия спекания характеризуется образованием контактов между частицами порошка. Переход между первой и второй стадиями происходит при величине относительной плотности около 70 %. Вторая стадия (промежуточная) характеризуется ростом площади контактов между частицами и интенсивным уплотнением порошка. Переход между второй и третьей стадиями происходит при величине относительной плотности около 90%. На третьей (финальной) стадии формируется закрытая пористость, диффузионно-происходит контролируемое растворение изолированных пор и рост зёрен [171]. Модельное представление процесса формирования структуры зёрен в процессе ЭИПС представлено на рисунке 4.26.

Для нанодисперсного порошка YSZ первая стадия протекает от начала процесса спекания до температуры 1181°C, вторая стадия – в диапазоне температур от 1181°C до 1241°C, третья стадия – при температурах выше 1241°C. Для смесей иттрий-стабилизированного диоксида циркония с оксидом европия наблюдается смещение стадий спекания в сторону больших температур (таблица 4.19).

Таблица 4.19 – Характерные температуры стадий спекания и кажущаяся энергия активации стадии интенсивного спекания керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Содержание Eu_2O_3 , мас. %	Температура стадии 1, °C	Температура стадии 2, °C	Температура стадии 3, °C	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0	1181	1181-1241	1241	92
0,1	1186	1186-1259	1259	101
1	1187	1187-1280	1280	104
3	1190	1190-1283	1283	111

Рост зёрен в YSZ-керамики на второй стадии (рисунок 4.27) практически отсутствует, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. В качестве примера рассмотрим образец YSZ-керамики (рисунок 4.28а), полученный методом ЭИПС при температуре 1200 °C, соответствующей началу второй стадии. Относительная плотность составляет 94,6 %, средний размер зёрен близок к размеру частиц исходного порошка и составляет 307 нм. Образец имеет высокую, для оптического материала, пористость (5,4 %) с достаточно равномерным распределением пор в объеме материала.

Рост зёрен и удаление пор наблюдается на третьей стадии. Так, например, для образца YSZ-керамики, полученного методом ЭИПС при температуре 1250 °C, соответствующей началу 3 стадии (рисунок 4.28), средний размер зёрен увеличивается до 425 нм, а для образца (рисунок 4.28в), полученного при температуре 1300 °C – до 530 нм.

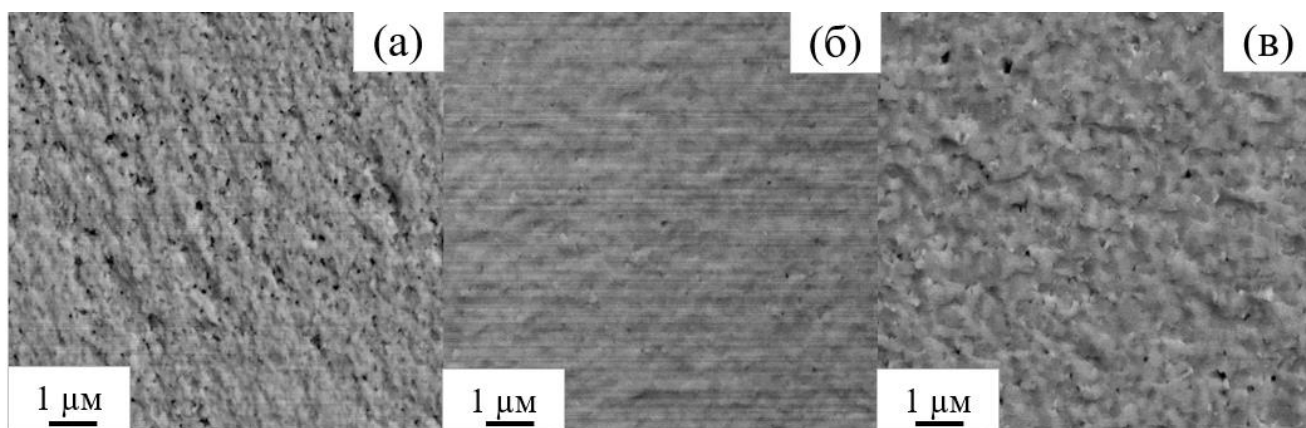


Рисунок 4.28 – Микрофотографии поверхности скола керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, изготовленные методом электроимпульсного плазменного спекания под давлением 100 МПа при температурах (а) 1200 °С, (б) 1250 °С, (в) 1300 °С

Значения кажущейся энергии активации, рассчитанные на участках активного спекания представлены в таблице 4.19. Коэффициенты диффузии катионов циркония и иттрия в YSZ составляют $7,92 \cdot 10^{-2}$ м²/с и $1,7 \cdot 10^{-13}$ м²/с соответственно [172].

Спекание керамики из смеси нанодисперсного порошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония и микродисперсного порошка оксида европия требует больших энергетических затрат чем спекание исходного порошка YSZ. Так, с повышением концентрации оксида европия от 0 до 3 мас. % наблюдается увеличение кажущейся энергии активации интенсивного спекания от 92 до 111 кДж/моль. Можно предположить, что это связано с наличием в порошке оксида европия существенного количества крупных агломератов, которые, по-видимому, не разрушаются в процессе смешивания.

Для проверки сделанного предположения была проведена имитационная консолидация (рисунок 4.29а, б) показала, что присутствие крупных агломератов активатора в матрице YSZ приводит не только к большим энергетическим затратам, но и может привести к формированию крупных пор в их окрестности. Анализ микроструктуры образцов керамики выполненный по результатам СЭМ подтвердил результаты модельного эксперимента (рисунок 4.29в).

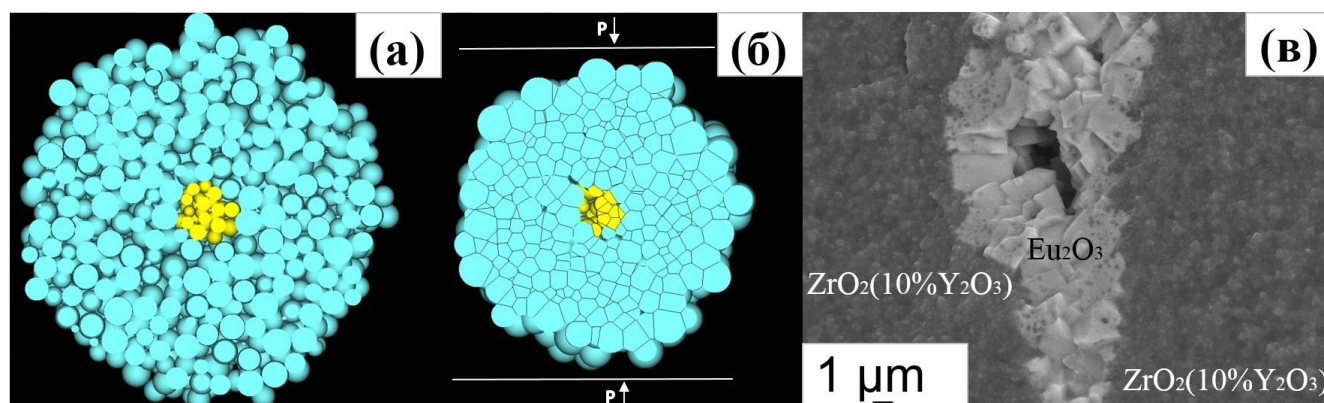


Рисунок 4.29 - (а) результаты упаковки, (б) имитационное спекание под давлением дискретно-элементных моделей смесей порошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония и оксида европия; (в) Микрофотография поверхности скола керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с добавкой оксида европия

Полученный результат приводит к выводу о целесообразности использования нанодисперсного порошка Eu_2O_3 или разбиения агломератов микродисперсного порошка оксида европия перед или в процессе их смешивания с порошком YSZ.

4.5.2. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе алюмомагниево-шпинели

Процессы уплотнения и формирования алюмомагниево-шпинели при электроимпульсном плазменном спекании рассмотрим на примере образцов АМШ-керамики с добавками оксида церия. Параметры ЭИПС выбраны так, чтобы обеспечить формирование беспористой структуры и ограничить избыточную рекристаллизацию. Температура спекания коррелирует с диаграммой состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, представленной в разделе 1.1.2. Уплотнение исследуемых материалов в процессе ЭИПС представлено на рисунке 4.30.

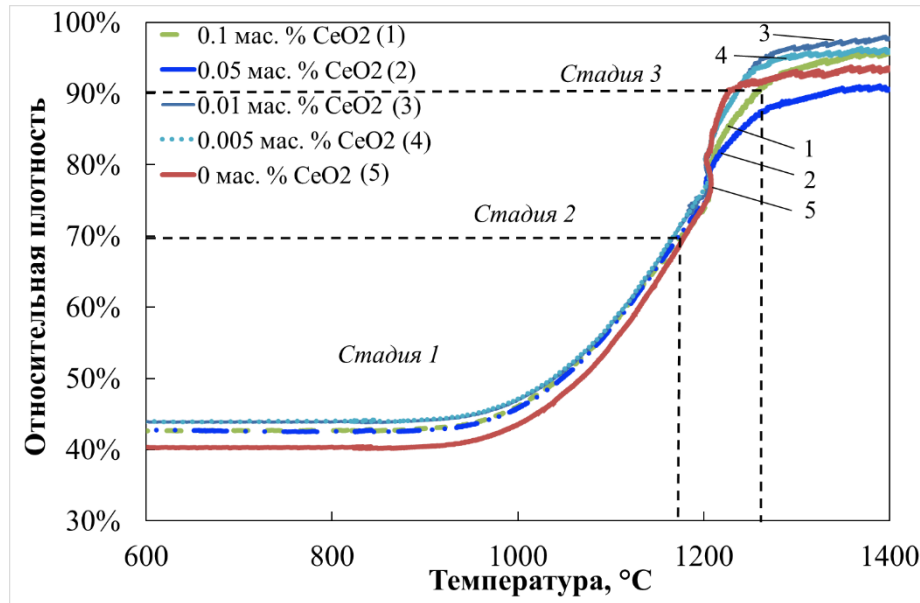


Рисунок 4.30 – Зависимость изменения относительной плотности от температуры при электроимпульсном плазменном спекании керамики на основе нанодисперсного порошка алюмомагниевого шпинели, в том числе с добавками оксида церия

Как и в случае иттрий-стабилизированного диоксида циркония, ЭИПС алюмомагниевого шпинели может быть описано последовательностью процессов начальной (1), промежуточной (2) и финальной (3) стадий спекания [171], а представленные зависимости относительной плотности от температуры характерны для твердофазного спекания [170].

На рисунке 4.31 представлена схема формирования структуры при электроимпульсном плазменном спекании керамики на основе алюмомагниевого шпинели.

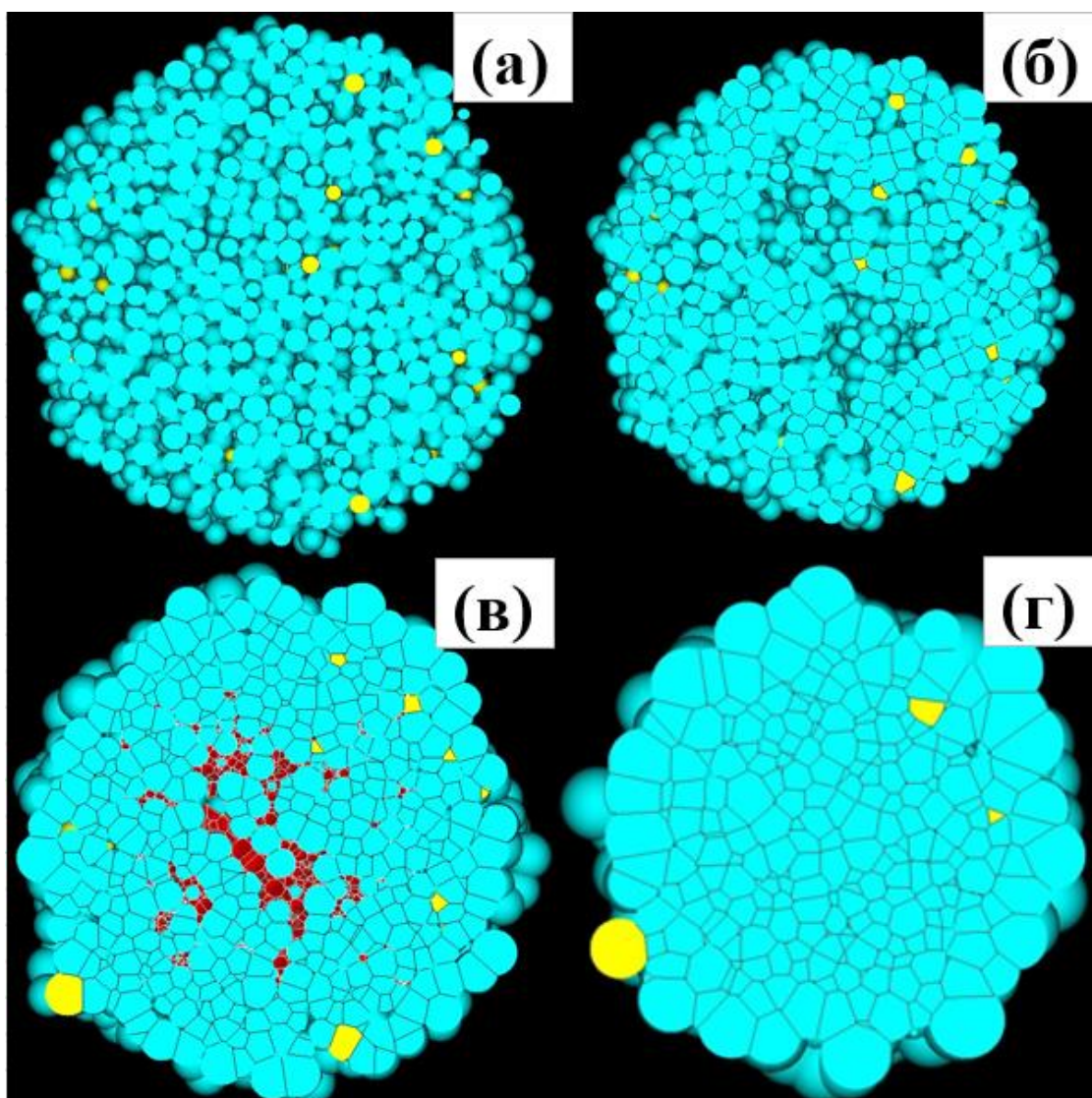


Рисунок 4.31 – Схема формирования структуры керамики на основе алюмомагниево-шпинели с добавкой оксида церия при электроимпульсном плазменном спекании под давлением: (а) начальная стадия (б, в) промежуточные стадии; (г) финальная стадия

Первая стадия, для нанодисперсного порошка алюмомагниево-шпинели, протекает от начала процесса спекания до температуры 1179°C , вторая стадия – в диапазоне температур от 1179°C до 1225°C , третья стадия, для которой характерен рост зёрен и удаление пор – при температурах выше 1225°C . Для смесей алюмомагниево-шпинели с оксидом церия в количестве от 0,005 до 0,01 мас. % наблюдается смещение температуры окончания первой стадии стадий спекания в область меньших значений, а температуры начала третьей стадии в область больших значений (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Характерные температуры стадий спекания и кажущаяся энергия активации стадии интенсивного спекания керамики на основе алюмомагниево-шпинели

Содержание CeO ₂ , мас. %	Температура стадии 1, °С	Температура стадии 2, °С	Температура стадии 3, °С	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0	1179	1179-1225	1225	94,8
0,005	1167	1167-1233	1233	97
0,01	1168	1168-1235	1235	97,3
0,05	1173	1173-1328	1328	112
0,1	1177	1177-1257	1257	109

Значения кажущейся энергии активации, рассчитанные на участках активного спекания представлены в таблице 4.20. Коэффициенты диффузии катионов магния и алюминия составляют $4,19 \cdot 10^{-4}$ м²/с и $1,3 \cdot 10^{-11}$ м²/с соответственно [173].

Спекание керамики из смеси нанодисперсного порошка алюмомагниево-шпинели и микродисперсного порошка оксида церия требует больших энергетических затрат чем спекание чистого порошка алюмомагниево-шпинели. С повышением содержания оксида церия от 0 до 0,1 мас. % кажущаяся энергия активации интенсивного спекания возрастает с 94 до 112 кДж/моль, при этом наибольшее значение (112 кДж/моль) наблюдается при содержании оксида церия - 0,05 мас. %.

Предположительно, увеличение характерных температур спекания и кажущейся энергия активации активного спекания обусловлено наличием крупных жестких агломератов оксида церия в консолидируемой смеси порошков, которые не были разрушены на стадии диспергирования и смешивания порошковых материалов.

Сделанное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии, представленными на рисунке 4.31.

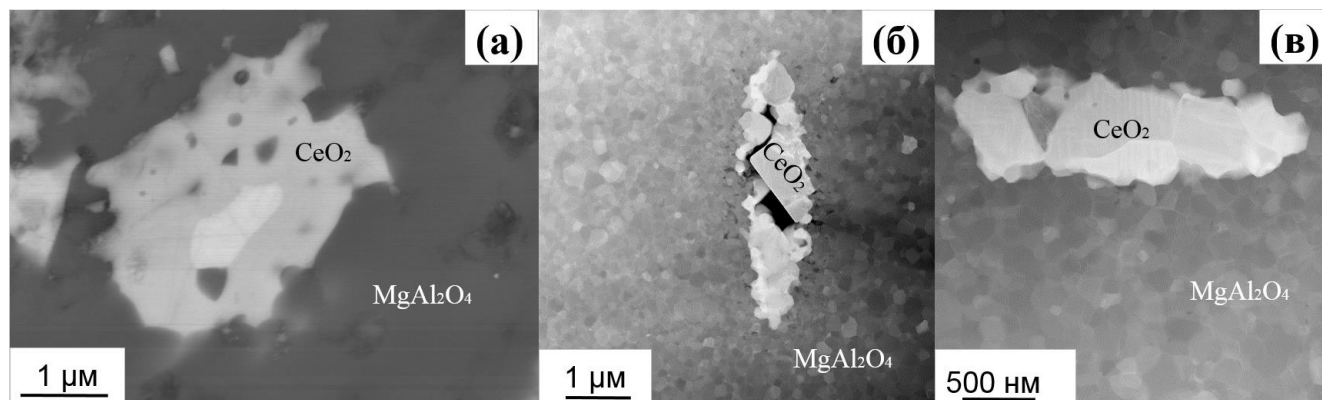


Рисунок 4.31 - Микрофотографии керамики на основе алюмомагниевои шпинели с добавками оксида церия, полученные с использованием (а) сканирующего и (б) просвечивающего электронного микроскопа

Полученные результаты позволяют рекомендовать в качестве добавок – активаторов люминесценции, использовать нанодисперсные порошки оксидов церия или европия. Это, с высокой долей вероятности, позволит уменьшить энергетические затраты при спекании и минимизировать негативное влияние микродисперсных добавок на процесс спекания и оптические характеристики.

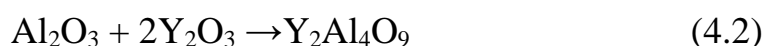
На примере нанодисперсных порошков $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$, показано, что метод ЭИПС является наиболее перспективным методом для изготовления ОПКМ, поскольку он обеспечивает формирование прозрачных керамических материалов с высокой плотностью. Кажущиеся энергии активации процесса (таблица 4.21), рассчитанные на участках активного спекания это подтверждают и показывают, что консолидация методом ЭИПС происходит со значительно меньшими энергетическими затратами по сравнению с прессованием с последующим традиционным спеканием.

Таблица 4.21 – Кажущаяся энергия активации иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, рассчитанная на участках активного спекания

Материал	<i>Кажущаяся энергия активации при традиционном спекании, кДж/моль</i>	<i>Кажущаяся энергия активации при электроимпульсно м спекании, кДж/моль</i>
ZrO ₂ (10 % Y ₂ O ₃)	373	92
MgAl ₂ O ₄	167	94

4.5.3. Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры керамики на основе иттрий-алюминиевого граната

В отличие от иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, консолидация микродисперсного порошка прекурсора иттрий-алюминиевого граната происходит методом реакционного электроимпульсного плазменного спекания [174]. Особенность этого подхода заключается в том, что при ЭИПС происходят ускоренные фазовые превращения, которые интенсифицируют процесс спекания на порядок по сравнению с традиционными подходами [131, 175-177]. Реакция между Al₂O₃ и Y₂O₃ протекает в несколько этапов [174]:



Процесс ограничивается преимущественно диффузией ионов Al³⁺ и O²⁻ через промежуточные продукты реакции, которые изменяются по мере протекания процесс [178]. Коэффициенты диффузии катионов алюминия и иттрия составляют 1,3·10⁻¹¹ м²/с и 1,7·10⁻¹³ м²/с [173].

На рисунке 4.32 представлена зависимость изменения относительной плотности от температуры спекания в процессе ЭИПС порошка прекурсора иттрий-алюминиевого граната, активированного церием для наиболее прозрачных образцов.

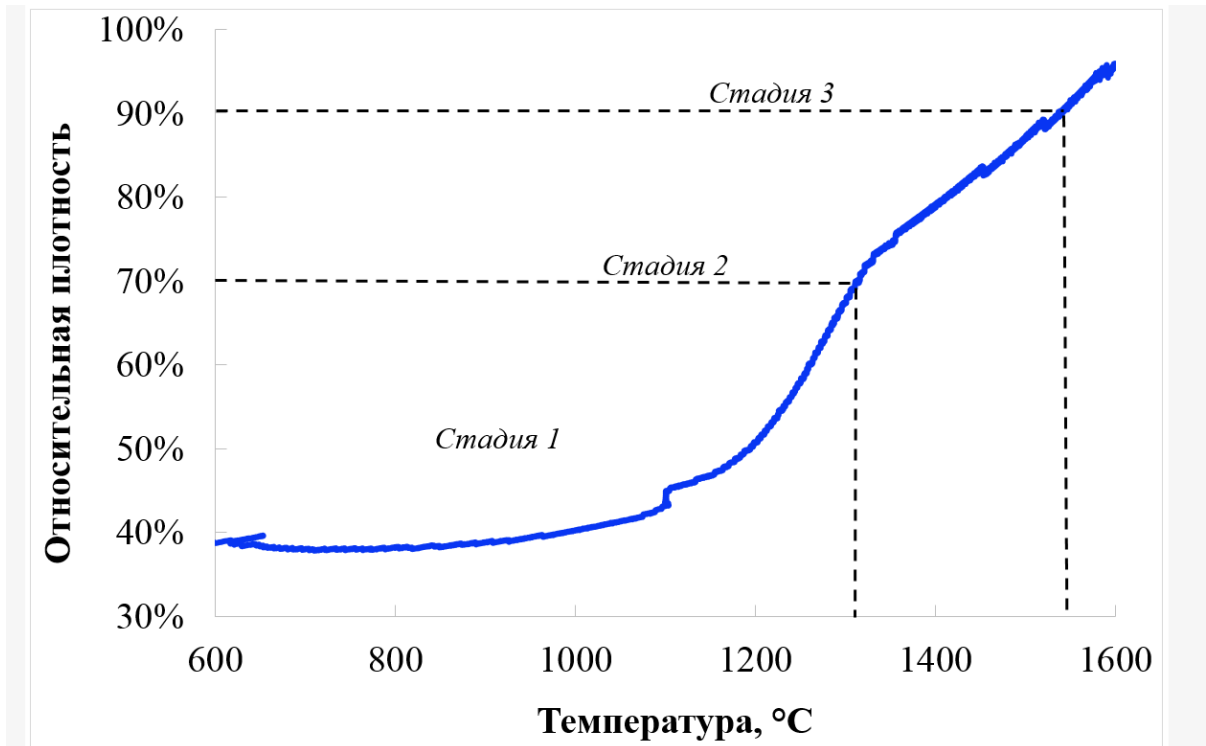


Рисунок 4.32 – Зависимость изменения относительной плотности от температуры при электроимпульсном плазменном спекании прекурсора иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Видно, что уплотнение порошков происходит в несколько этапов. В начале процесса ЭИПС, при повышении температуры до $\sim 1140^{\circ}\text{C}$, происходит разрушение агломератов порошка и перераспределение частиц в объеме пресс-формы [179, 180]. Интенсивное спекание начинается при $\sim 1150^{\circ}\text{C}$ и переходит в активное уплотнение при температуре 1200°C . Замедление уплотнения наблюдается при 1340°C . Это связано с фазовыми переходами *исходные оксиды* \rightarrow *промежуточные фазы* $\rightarrow Y_3Al_5O_{12}$ в процессе реакционного ЭИПС многофазной системы $Y_3Al_5O_{12}$ [174, 181]. Можно предположить, что ЭИПС интенсифицирует процесс образования YAG и его промежуточных соединений за счёт одновременного компрессионного и термического воздействия.

Реакционное электроимпульсное спекание является относительно новым подходом для получения прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната и относительно слабо изучено [175, 182-184]. Существенный вклад в исследования процессов спекания такой керамики был сделан научной группой под руководством Косьянова Д.Ю. при разработке лазерной керамики из

нанодисперсного порошка прекурсора иттрий-алюминиевого граната, состоящего из частиц сферической формы [174, 175, 180-181, 184]. Тем не менее, подробные исследования процессов консолидации, а так же влияние ключевых технологических параметров на светопропускание YAG:Ce керамики при реакционном ЭИПС не достаточно освещены в современной литературе.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты будут являться заделом для дальнейших детальных исследований процессов консолидации и формирования структуры керамики при реакционном электроимпульсном плазменном спекании прекурсора иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, которые будут выполнены в рамках отдельной работы.

Выводы по главе 4

Проведенный комплекс исследований позволил сделать следующие выводы.

1. Разработанная методика построения поверхности уплотнения и определения оптимального пути повышения давления и температуры при электроимпульсном плазменном спекании, может быть использована для оптимизации режимов консолидации исследуемых материалов. Результаты, полученные по этой методике, количественно подтвердили, что электроимпульсное плазменное спекание является наиболее перспективным методом для изготовления оптически прозрачных керамических материалов. Это подтверждают кажущиеся энергии активации процесса, рассчитанные на участках активного спекания, и показывают, что электроимпульсное плазменное спекание происходит со значительно меньшими энергетическими затратами по сравнению с прессованием с последующим спеканием.

2. Спекание прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония из коммерческого нанопорошка TZ-10YS происходит при оптимальных параметрах электроимпульсного плазменного спекания: температура 1300 °С, скорость нагрева 10 °С/мин и давление подпрессовки 100 МПа. При таком режиме относительная плотность керамики составляет 99,8%, светопропускание при толщине 1 мм на длине волны 600 нм оставляет 54 %, микротвердость 15,5 ГПа совместно с трещиностойкостью 2,54 м^{1/2} МПа. Оптические свойства керамики превышают характеристики зарубежных аналогов.

3. Температурами термического отжига прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, для получения изделий с максимальным светопропусканием (54 %) является температура 800 °С, для сохранения приемлемого светопропускания (51%) без существенного изменения механических свойств - 900 °С.

4. Оптимальный режим электроимпульсного плазменного спекания (температура – 1300 °С; давление подпрессовки – от 72 МПа; скорость нагрева – 26 °С/мин), позволяющий производить высокоплотную ($\rho = 98,9 \%$) прозрачную керамику на основе алюмомагниевого шпинели с субмикронным размером зерна

($D = 550$ нм) и высокими эксплуатационными характеристиками (светопропускание на длине волны 600 нм 70 %, микротвердость 18,52 ГПа).

5. Установлено, что предельной концентрацией активаторов – микродисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов в оптически прозрачные керамические материалы на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$ является 0,1 мас. %. Такая концентрация позволяет сохранить оптимальное сочетание оптических и механических характеристик керамики. Превышение этой концентрации добавок приводит к понижению светопропускания до относительно низких величин и ограничивает область практического применения исследуемых материалов.

6. Определен оптимальный режим электроимпульсного плазменного спекания (температура спекания: 1600 °С; давление подпрессовки: 100 МПа; изотермическая выдержка на максимальной температуре: 15 минут; скорость нагрева: 10°С\мин) прозрачной на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (относительная плотность 98,8%) с высокими оптическими (светопропускание на на длине волны 600 нм 41,5%) и механическими (микротвердость $15,01 \pm 1,05$ ГПа), модуль продольной упругости при вдавливании ($171,5 \pm 11,71$ ГПа) и коэффициент текучести при вдавливании ($1,56 \pm 0,45\%$) характеристиками.

7. Параметр оптического качества $k \cdot h_{0,1}$ может быть успешно применен для оптимизации технологических режимов электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамик на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ и $MgAl_2O_4$.

8. Разработана методика оценки величины относительного изменения концентрации наведённых кислородных вакансий при изменении условий получения керамики, основанная на углублённом анализе результатов РФА, которая позволяет с высокой достоверностью количественно оценивать содержание кислородных вакансий в керамике, как по изменению параметров кристаллической решётки, найденных по результатам её РФА, так и по интегральной интенсивности люминесценции образцов.

9. Использование низких скоростей нагрева ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и ниже) в процессе электроимпульсного плазменного спекания является одним из рекомендуемых условий формирования оптически прозрачных керамических материалов.

5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛЛЕКТОРНОЙ СХЕМЫ ПРЕССОВАНИЯ

Метод ЭИПС совмещает в себе одновременное компрессионное и термическое воздействие на материал. В отличие от методов горячего прессования, нагрев при ЭИПС осуществляется путем пропускания импульсных последовательностей постоянного импульсного электрического тока через пресс-форму и спекаемый материал. Обычно, пресс-формы изготавливают из графита, предел прочности которого ограничен 120 МПа, этой же величиной и ограничено максимальное давление подпрессовки. Использование больших токов в процессе ИПС позволяет существенно снизить температуру и сократить время спекания до десятков минут, обеспечивает сохранение исходного фазового состава, субмикронной структуры и высокую плотность консолидируемых поликристаллических материалов, близкую или равную теоретической [194, 195].

Управление различными параметрами в процессе ЭИПС (скважность импульсов, скорость нагрева и охлаждения, время выдержки, температура, давление) в широких диапазонах, позволяет изготавливать различные материалы с контролируемыми эксплуатационными свойствами из нано- и ультрадисперсных порошков и проводить оптимизацию процесса спекания по различным критериям [196].

Одной из основных проблем метода ЭИПС, над решением которой работают различные научные группы, является использование высоких давлений (выше 120 МПа). Гуилону и коллегам удалось расширить диапазон рабочих давлений подпрессовки, понизив диапазон температур спекания, при помощи пресс-форм из твердых сплавов, молибденового композита (TZM), карбида вольфрама (WC-Co) или карбида кремния (SiC) [197]. Научная группа под руководством Анселми-Тамбурины разработала составную пресс-форму «двойной» модификации [34], элементы которой состоят из графита и SiC или WC. Она позволяет использовать давления величиной до 1 ГПа, без понижения температуры спекания [44]. Независимые научные группы [196, 198-201] докладывают о приложении

ультравысоких давлений (до 10 ГПа) и температуры спекания до 1950 °С путём комбинирования импульсного источника электроэнергии с установками высокого давления ленточного типа или «Торойда Брайдмана» и использованием пресс-форм по типу «наковальни».

Другой, не менее важной проблемой метода ЭИПС, которой в литературе уделено меньше внимания, является производство изделий сложной формы. Решением этой проблемы может являться совмещение метода ЭИПС с альтернативными методами компактирования порошковых материалов. Баринов и коллеги продемонстрировали решение этой проблемы путем совмещения ЭИПС и квазистатического способа прессования [201]. Они успешно изготовили полусферическое изделие из титана с пористым внешним покрытием.

С точки зрения диссертационной работы, перспективным решением этой проблемы, которое позволит улучшить качество консолидируемых материалов и расширить номенклатуру изделий, представляется использование в методе ЭИПС схем деформации с перераспределением сил трения при прессовании сухих порошков. В частности, перспективно применение схемы коллекторного прессования (КП) [35], принцип которого заключается в формировании разнонаправленных сил пристенного трения, что обеспечивает постоянную величину давления прессования, передающегося без потерь всем слоям порошкового тела вдоль оси прессования. Это обеспечивает одинаковую степень уплотнения слоев, минимизирует градиенты плотности и напряжений в объеме прессовки и существенно снижает вероятность возникновения макродефектов в спекаемом изделии. Еще одним преимуществом метода является возможность расширения допустимого диапазона давлений прессования, выходящего за пределы прочности материала пресс-формы.

Технически метод коллекторного прессования реализуется путем использования разъемных пресс-форм различных конструкций, состоящих из двух встречно движущихся в процессе прессования сплошных или составных формообразующих элементов, содержащих часть активной и часть пассивной формообразующей поверхности. Уплотнение порошка происходит за счёт их

взаимного встречного перемещения при скольжении друг по другу вдоль оси прессования [35]. На рисунке 5.1 представлена пресс-форма с встречно-движущимися частями пассивной формообразующей поверхности (рисунок 5.1, элементы 4 и 4'), спроектированная нами для реализации коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС.

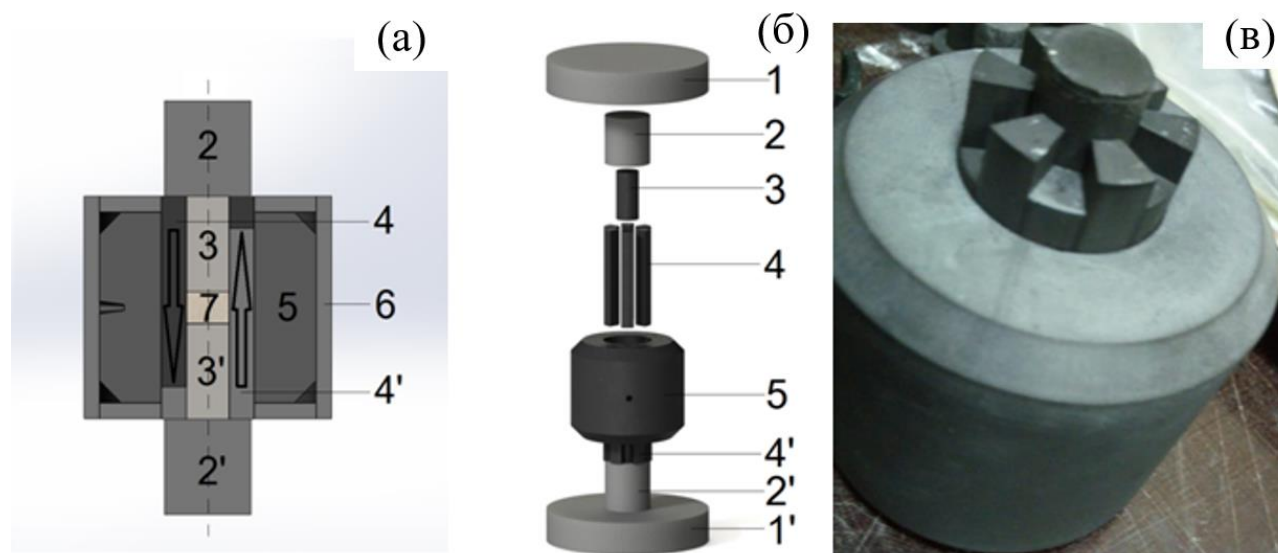


Рисунок 5.1 – (а) схематическое изображение; (б) внешний вид коллекторной пресс-формы: 1, 1', 2, 2' – графитовые проставки; 3 и 3' – пуансоны; 4 и 4' – составные части формообразующих элементов; 5 – матрица; 6 – графитовая теплоизоляция; 7 – порошок; Стрелками указано направление движения формообразующих элементов; (в) фотография коллекторной пресс-формы используемой в диссертационной работе

Настоящая глава посвящена дальнейшему развитию технологии электроимпульсного плазменного спекания ОПКМ – сочетанию ЭИПС с коллекторной схемой прессования и разработке изделий с повышенным фактором формы.

5.1 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Эксперименты по консолидации поликристаллических образцов иттрий-стабилизированного диоксида циркония с повышенным фактором формы осуществляли методом электроимпульсного плазменного спекания в вакууме при температуре 1300°C под давлением статической подпрессовки 100 МПа в

условиях различных схем прессования: стандартной одноосной и коллекторной (КП). ТО проводили на воздухе при температуре 800 °С в течение 4 часов [85, 156].

Результаты исследования реологических свойств порошка YSZ в процессе ЭИПС с различными схемами прессования представлены в таблице 5.1. Электроимпульсное плазменное спекание YSZ-керамики удовлетворительно описывается уравнением (4.1). Применение в процессе ЭИПС коллекторной схемы прессования позволяет существенно повысить интенсивность уплотнения исследуемого материала (коэффициент b), в два раза снизить величину критического давления прессования $P_{кр}$, и более чем на сто градусов снизить критическую температуру $T_{кр}$ течения материала.

Таблица 5.1 - Реологические характеристики исследуемых материалов в условиях электроимпульсного плазменного спекания

Схема прессования	Коэффициент интенсивности уплотнения	Критическое давление прессования, МПа	Постоянный коэффициент n	Критическая температура, °С
Одноосное прессование	0,0280	11687	59,30	1498
Коллекторное прессование	0,0444	5128	54,14	1378

Полученные результаты исследования реологических свойств исследуемого порошка YSZ количественно подтверждают, что сочетание ЭИПС с рациональными приёмами деформации порошка являются перспективными для изготовления прозрачной керамики на основе диоксида циркония.

Влияние условий электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и механические характеристики керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

По результатам РФА исследованные образцы состоят из диоксида циркония кубической модификации с параметром решетки a в пределах от 5,144 до 5,146 Å.

По уширению рефлексов дифрактограммы были определены параметры кристаллической структуры ОКР (размеры кристаллитов D) и их относительные микронапряжения ϵ . Параметры кристаллической структуры [202] и микротвердость образцов YSZ-керамики представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – параметры кристаллической структуры и микротвердость образцов прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Схема прессования	Толщина, мм	Микротвердость, ГПа	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллитов, нм	Микронапряжения кристаллической решетки, отн. ед.
Одноосная	2	15,3±0,4	5,146	587	0,000075
	3	14,2±0,1	5,146	610	0,000116
	4	14,9±0,6	5,144	748	0,000083
	5	15,5±0,3	5,145	431	0,000141
Коллекторная	2	16,4±0,9	5,145	433	0,000082
	3	15,6±0,6	5,145	337	0,000071
	4	15,6±0,9	5,145	507	0,000059
	5	16,2±0,7	5,145	595	0,000062

Результаты РФА показали, что образцы YSZ-керамики, изготовленные с использованием схемы коллекторного прессования, характеризуются средним уровнем относительных микронапряжений кристаллической решётки 0,000069 и средним размером кристаллитов 468 нм. Образцы, изготовленные с использованием схемы одноосного прессования, характеризуются средним уровнем относительных микронапряжений кристаллической решётки 0,000104 и большими размерами кристаллитов 594 нм.

Микротвердость (H_V) керамики, с увеличением высоты от 2 до 5 мм, изменяется немонотонно в пределах значений от 14,2±0,1 ГПа до 15,5±0,3 ГПа для образцов, изготовленных при помощи одноосного прессования; в пределах от 16,4 до 16,2 ГПа для образцов, изготовленных при помощи коллекторного прессования и не выходит за пределы доверительного интервала измерения этой величины.

Влияние условий электроимпульсного плазменного спекания на оптические характеристики керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

На рисунке 5.2 представлены спектры светопропускания образцов YSZ-керамики и значение их светопропускания на длине волны $\lambda = 600$ нм, изготовленных с применением коллекторной и одноосной схем прессования в процессе ЭИПС.

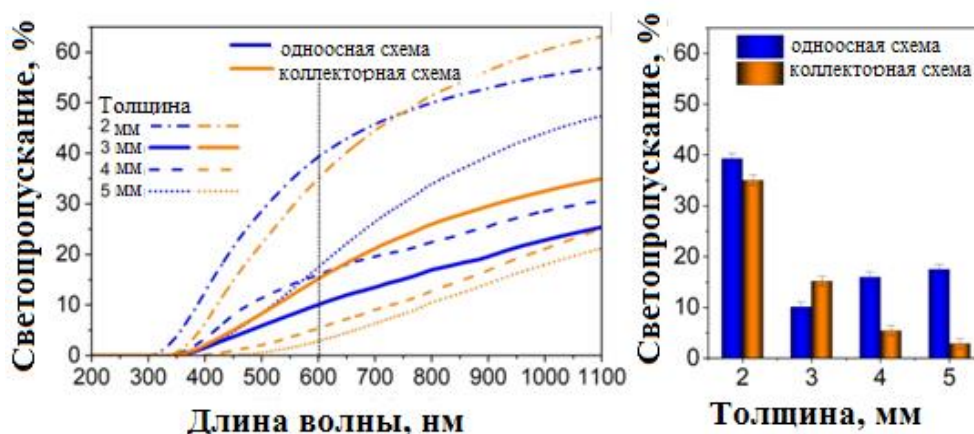


Рисунок 5.2 – Спектры светопропускания (а) и светопропускание на $\lambda = 600$ нм (б) образцов керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

Изготовленные образцы YSZ-керамики, различной высоты, демонстрируют удовлетворительную, для данного материала, прозрачность в широком диапазоне длин волн. Светопропускание образцов в ультрафиолетовой области спектра достигает 12,4%, в видимой – 45,8 %, в инфракрасной – 59,9 %. Левая граница светопропускания исследуемых образцов лежит в области 350 нм. Положение левой границы не зависит от условий консолидации и определяется толщиной керамики.

С увеличением высоты образцов YSZ-керамики, изготовленных одноосным прессованием в процессе ЭИПС, от 2 до 3 мм наблюдается уменьшение светопропускания с 39,3 до 10,1 %. С дальнейшим увеличением высоты с 3 до 5 мм наблюдается anomalous повышение светопропускания с 10,1 до 17,5 %. Для образцов, изготовленных при помощи коллекторного прессования в процессе ЭИПС, с увеличением высоты от 2 до 5 мм, наблюдается понижение светопропускания с 35,1 до 2,9 %. см^{-1} , наибольшее значение наблюдается на толщине 2 мм.

Удовлетворительная величина светопропускания полученной YSZ-керамики с повышенным фактором формы, по-видимому, связана с длительностью процесса

насыщения и количеством вакансий по кислороду не восстановившихся в ходе термического отжига на воздухе (эта проблема подробно обсуждается в разделе 4.2.2). Для повышения светопропускания высоких/объёмных (толщиной > 3 мм) керамических образцов с повышенным фактором формы, на наш взгляд, необходимо увеличить продолжительность насыщения кислородных вакансий увеличением изотермической выдержки при заданной температуре отжига или существенно понизить скорость изменения температуры до $10-50$ °С/час.

Подтверждена эффективность применения коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС для улучшения оптических и физико-механических свойств спеченной керамики YSZ с повышенным фактором формы.

Результаты исследования реологических свойств порошка в процессе ЭИПС количественно подтвердили, что наиболее перспективным способом получения оптически прозрачной YSZ-керамики является совмещение метода ЭИПС с одним из рациональных приёмов деформации порошка, реализуемый по схеме коллекторного прессования.

Показано, что прозрачная YSZ-керамика с повышенным фактором формы (диаметром 14 мм и высотой до 5 мм, $h/d = 0,36$) может быть успешно изготовлена методом ЭИПС, совмещенным с коллекторной схемой прессования. Оптические свойства и микротвердость керамики, полученной с применением коллекторной схемы, сопоставимы или превосходят оптические свойства керамик, полученных с использованием обычной одноосной схемы прессования. Однако образцы, изготовленные в ЭИПС по коллекторной схеме деформации, демонстрируют меньший размер ОКР и микронапряжений решётки, что может позитивно отразиться на других эксплуатационных свойствах изделий.

Причины отмеченного в экспериментах аномального влияния толщины образцов на поглощение света, а также обобщённая оценка влияния коллекторной схемы прессования на оптические свойства прозрачной керамики при ЭИПС является предметом дальнейших исследований влияния объёма спекаемых и отжигаемых образцов на степень насыщения их дефектной структуры кислородом.

5.2 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели

Консолидацию поликристаллических образцов алюмомагниево-шпинели с повышенным фактором формы проводили в установленных ранее режимах, с корректировкой на больший объем пресс-формы и массу порошка, необходимую для изготовления таких образцов. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме составило 80 МПа, а температура спекания - 1400 °С.

В результате ЭИПС были изготовлены образцы прозрачной керамики, плотностью от 98±0,5 % до 99,4±0,5 %.

Влияние фактора формы на эксплуатационные характеристики прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели

В таблице 5.3 представлены результаты измерения механических и оптических характеристик (прямое светопропускание $T_{\lambda=600\text{нм}}$ и оптическая плотность $D_{\lambda=600\text{нм}}$) АМШ-керамик с различной высотой.

Таблица 5.3 - Результаты измерения механических и оптических свойств АМШ-керамик

Высота, мм	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	Светопропускание на длине волны 600 нм, %	Оптическая плотность на длине волны 600 нм, см ⁻¹
2,5	15,8±0,9	3,70±0,07	23,2	5,83
3,5	16,2±0,7	-	29,8	3,52
4,5	16,9±0,7	-	36,9	1,98
5	16,9±0,9	-	38,5	1,83

Видно, что значения микротвердости с увеличением высоты АМШ-керамики изменяются в пределах доверительного интервала измерения этих величин. Значение K_{IC} для образцов высотой более 2,5 мм при нагрузке 1,9 Н достоверно определить не удалось. После снятия нагрузки трещины в образцах отсутствовали полностью или их количество и размеры не соответствовали критериям, необходимым для достоверного определения величины K_{IC} .

Результаты исследования спектров светопропускания изготовленной в оптимальных режимах образцов АМШ-керамики различной высоты представлены на рисунке 5.3. Следует обратить внимание на неочевидный результат: увеличение высоты с 2,5 до 5 мм приводит к увеличению светопропускания на 15,33 % на длине волны 600 нм и уменьшению оптической плотности на 4 см^{-1} (таблица 5.3).

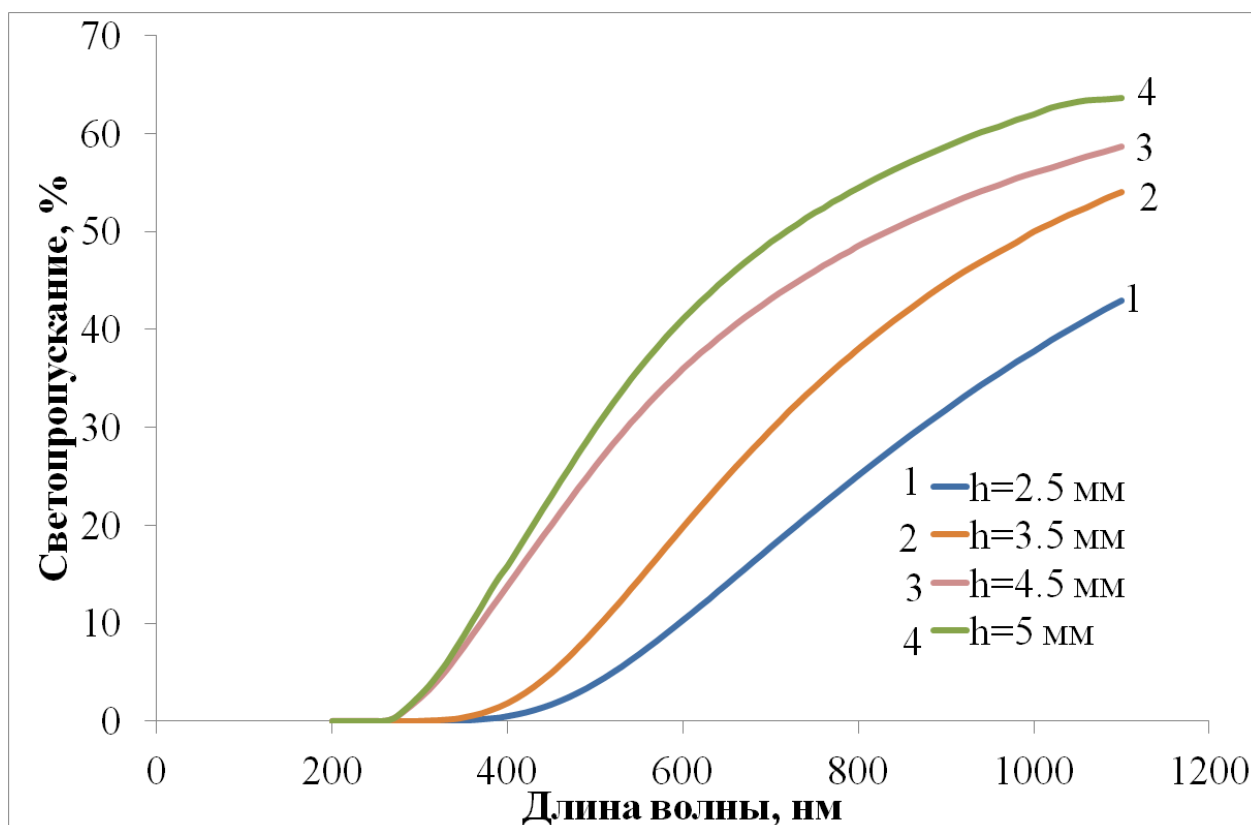


Рисунок 5.3 – Спектры светопропускания образцов керамики на основе алюмомагниево-шпинели с различной толщиной

Усредненное значение H_V образцов составило $14,59 \pm 1,21$ ГПа, трещиностойкости - $3,38 \pm 0,18$ МПа·м^{0,5}.

Влияние схемы прессования на эксплуатационные характеристики прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели

Рентгенофазовый анализ образцов, изготовленных с применением различных схем прессования в процессе ЭИПС, показал, что керамика не содержит примесей посторонних фаз. По данным РФА были определены размеры ОКР параметр и микроискажения кристаллической решетки, представленные в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Параметры кристаллической структуры образцов керамики на основе алюмомагниевого шпинели высотой 5 мм.

Образец	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллитов, нм	Микронапряжения кристаллической решетки, отн. ед.
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	8,086	36	0,000442
$MgAl_2O_4$ ОС	8,088	501	0,000078
$MgAl_2O_4$ КП	8,084	456	0,000101

Результаты РФА образцов АМШ-керамики показали 12-14-кратное увеличение размеров кристаллитов после ЭИПС. Образцы, изготовленные с использованием схемы ОС, характеризуются размером кристаллитов равным 501,2 нм и уровнем микронапряжений кристаллической решетки в пределах 0,000078. Образцы, изготовленные с использованием схемы КП, характеризуются повышенным уровнем микронапряжений кристаллической решетки в пределах 0,000101 и уменьшенным размером кристаллитов равным 455,52 нм по сравнению с аналогичными образцами, изготовленным с использованием схемы одноосного прессования.

В АМШ-керамиках, изготовленных с применением коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС, наблюдается уменьшение средних значений ОКР, определяемых по уширению рефлексов рентгенограммы. Это свидетельствует об увеличении доли кристаллитов малых размеров в образцах. Аналогичный результат наблюдался для прозрачных керамик на основе YSZ.

Результаты исследования оптических свойств АМШ-керамик с повышенным фактором формы, изготовленных с использованием ОС и КП представлены на рисунке 5.4.

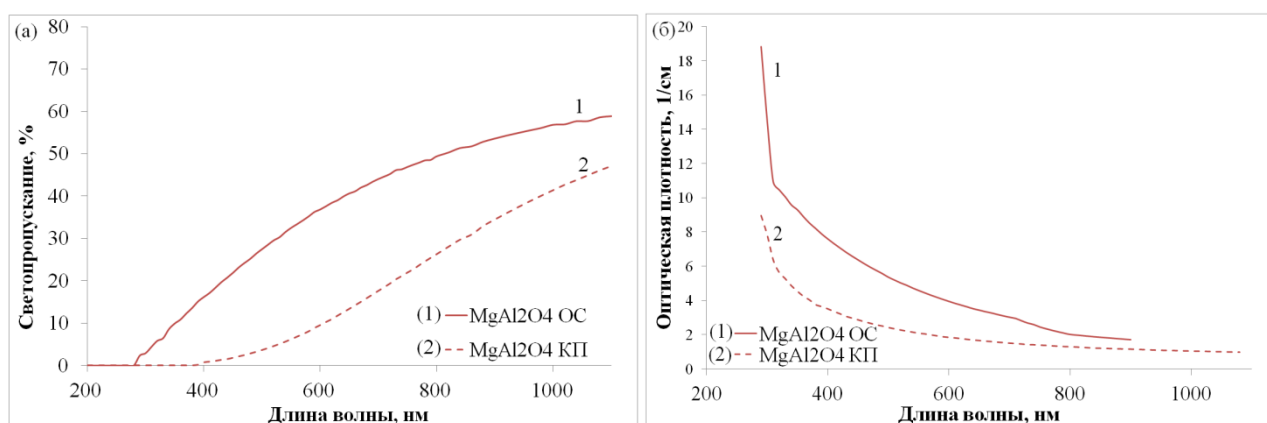


Рисунок 5.4 –Спектры светопропускания (а) и поглощения (б) образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$ с повышенным фактором формы, изготовленных с использованием различных схем деформации в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Результаты измерения результатов измерения микротвердости, светопропускания на длине волны 600 нм и оптической плотности на длине волны 600 нм представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Механические и оптические характеристики керамики на основе $MgAl_2O_4$ с повышенным фактором формы

Образец	Микротвердость, ГПа	Светопропускание на длине волны 600 нм, %	Оптическая плотность на длине волны 600 нм, 1/см
$MgAl_2O_4$ ОС	16,9±0,8	36,8	1,87
$MgAl_2O_4$ КП	17,1±0,8	9,5	5,36

Оптические свойства керамики сопоставимы с образцами, полученными с использованием одноосной схемы. Диапазон изменения механических свойств керамик не выходят за пределы доверительного интервала измерений. Это согласуется с результатами, полученными для YSZ-керамик.

Измерение макротвёрдости проводили при повышенной нагрузке индентирования 49 Н по стандартной методике на макротвердомере ТП-7Р-1 (ЛОМО, Россия). Результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Плотность, макротвердость и трещиностойкость керамики на основе $MgAl_2O_4$ толщиной 5 мм, изготовленных в различных условиях электроимпульсного плазменного спекания

Образец	Макротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	Относительная плотность, %
$MgAl_2O_4$ ОС	14,6±1,2	3,38±0,18	98
$MgAl_2O_4$ КП	10,9±1,2	2,67±0,12	97,3

Макротвердость и трещиностойкость образцов АМШ, изготовленных с применением КП, относительно малы (таблица 5.6). Относительная плотность керамики также оказалась ниже, чем у аналогичной, полученной в процессе электроимпульсного плазменного спекания в условиях ОС.

Коллекторная схема прессования обеспечивает разнонаправленные действия сил пристенного трения по боковой поверхности изделия ценой увеличения трения между элементами пресс-формы. Это приводит к пропорциональному снижению действующего значения давления подпрессовки и к уменьшению плотности конечного изделия. Результат можно проиллюстрировать изображениями сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.5 б), на котором видны поры на полированной поверхности образца. Однако эта же особенность подтверждает возможность использования коллекторной схемы прессования для увеличения давления подпрессовки до уровня, превышающего допустимые значения для материала пресс-формы.

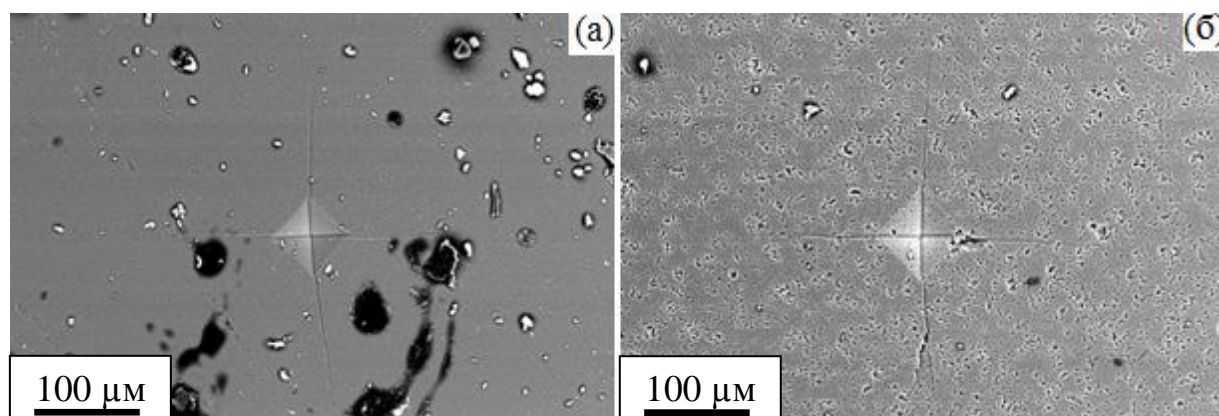


Рисунок 5.5 – СЭМ-микроснимки образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$ (а, б, полученных с использованием различных схем прессования после индентирования под нагрузкой 49 Н

Продемонстрирована возможность изготовления АМШ-керамик с повышенным фактором формы методом электроимпульсного плазменного спекания, в том числе, в сочетании с коллекторной схемой прессования.

Применение коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС представляется перспективной для дальнейшей разработки прозрачной АМШ-керамики с повышенным фактором формы. Она позволяет не только получать изделия с приемлемыми оптическими свойствами, но и в дальнейшем создавать изделия сложной формы, а также проводить ЭИПС при давлениях, превышающих пределы прочности материала пресс-формы. Однако более массивные коллекторные пресс-формы (по сравнению с ОС) требуют использования более мощных установок, а также дополнительных оптимизационных исследований компрессионных режимов.

Причины отмеченного в экспериментах аномального влияния толщины образцов АМШ и YSZ на поглощение света, а также обобщённая оценка влияния коллекторной схемы прессования на оптические свойства прозрачной керамики при ЭИПС является предметом дальнейших исследований влияния объёма спекаемых и отжигаемых образцов на степень насыщения их дефектной структуры кислородом.

5.3 Влияние коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания на микроструктуру и свойства прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Эксперименты по изготовлению YAG:Ce-керамики с применением коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС проводили в режиме установленном ранее. Давление статической подпрессовки было снижено до 40 МПа, что обусловлено техническими характеристиками установки.

Влияние схемы прессования на микроструктуру прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием

Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы состоят из иттрий-алюминиевого граната кубической модификации. Присутствие оксида

церия не обнаружено ввиду его низкой концентрации. В таблице 5.7 представлены параметры кристаллической структуры образцов, изготовленных с применением различных схем прессования.

Таблица 5.7 – Параметры кристаллической структуры образцов керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, изготовленных с применением различных схем прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Образец	<i>Параметр кристаллической решетки, Å</i>	<i>Размер кристаллитов, нм</i>	<i>Микронапряжения кристаллической решетки, отн. ед.</i>
YAG:Ce ОС	12,012	1832	0,000071
YAG:Ce КП	12,008	609	0,000013

В результате применения коллекторной схемы прессования для микродисперсного порошка наблюдается уменьшение средних размеров ОКР на 67 % и микронапряжений кристаллической решетки на 82% по сравнению с аналогичными образцами, изготовленными с использованием схемы одноосного прессования.

На рисунке 5.6 представлены типичные СЭМ-микроснимки боковой поверхности скола образцов YAG:Ce-керамики, изготовленных методом ЭИПС с применением различных схем прессования. Разрушение образцов происходит по интеркристаллитному механизму. Размеры зёрен образцов, изготовленных с применением ОС, лежат в диапазоне 412 нм до 8,5 мкм, средний размер зёрен составляет 2,5 мкм. Размеры зёрен образцов, изготовленных с применением КП, лежат в диапазонах от 351 нм до 7,1, средний размер зёрен оставляет 2,2 мкм.

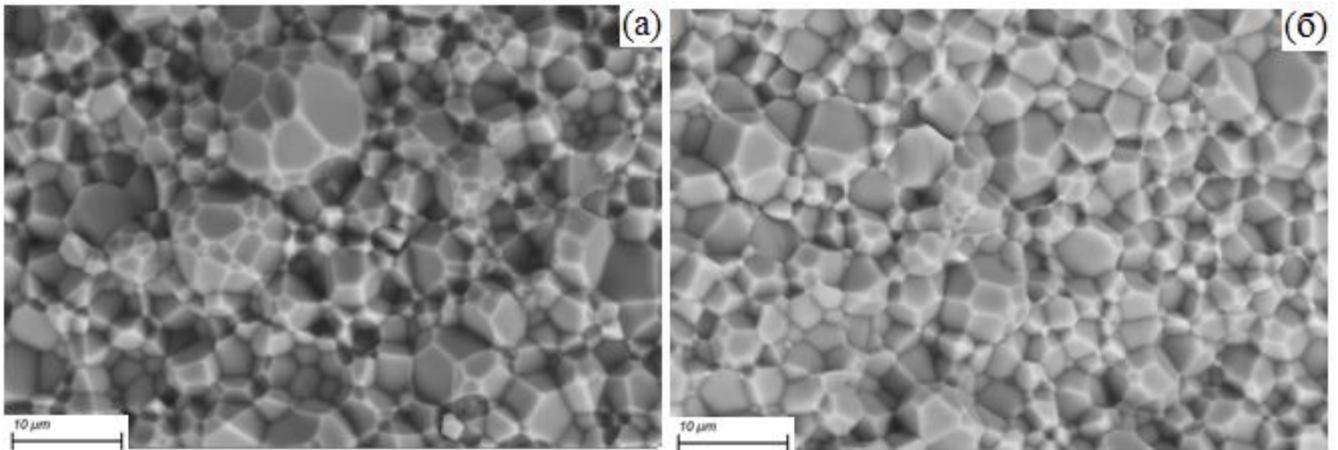


Рисунок 5.6 – Типичные СЭМ-изображения образцов керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания с применением (а) ОС; (б) КП

Применение схемы коллекторного прессования в процессе ЭИПС YAG:Ce-керамики позволяет получить керамику с меньшим (на 12 %) размером зерна, чем при использовании схемы одноосного прессования.

Влияние схемы прессования на оптические и механические характеристики прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната

Спектры светопропускания и оптической плотности образцов на основе YAG, изготовленных с использованием схем одноосного и коллекторного прессования, представлены на рисунке 5.7.

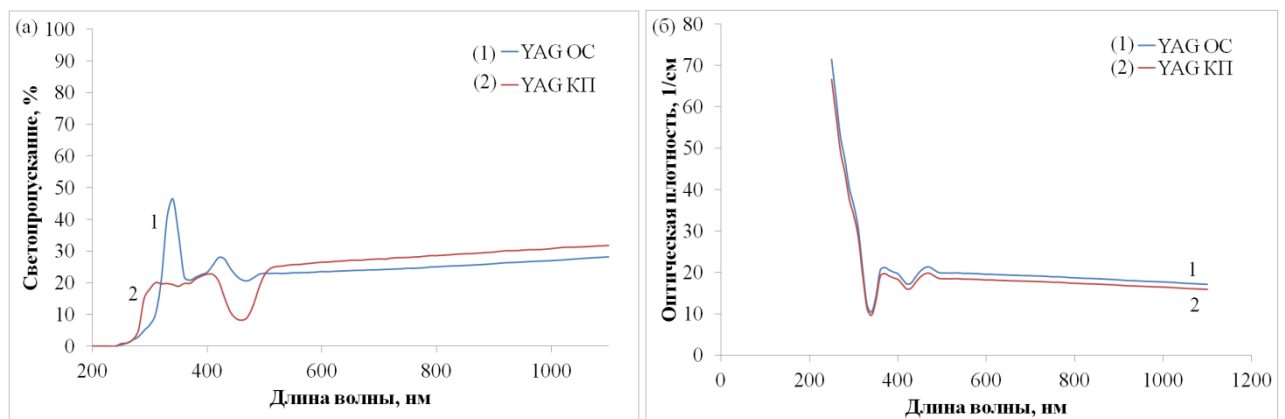


Рисунок 5.7 – Спектры светопропускания (а) и поглощения (б) образцов керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, полученных с использованием различных схем деформации в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Как видно из представленных спектров и таблицы 5.8, светопропускание YAG:Ce-керамики в видимой области спектра достигает 26% (на длине волны 600

нм) и увеличивается до 32 % (на длине волны 1100 нм) при переходе в инфракрасную область спектра. Использование коллекторной схемы прессования обеспечивает повышение светопропускания в видимой области спектра на 2,9 % (на длине волны 600 нм), а в инфракрасной (на длине волны 1100 нм) - на 3,5 %. Оптическая плотность (на длине волны 600 нм) понижается на 1,3 см⁻¹.

Таблица 5.8 - Микротвердость и оптические характеристики образцов прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, изготовленных с применением различных схем прессования

Образец	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Светопропускание на длине волны 600 нм, %	Оптическая плотность на длине волны 600 нм, см ⁻¹
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ОС	96,6	15,0±1,1	23,5	19,5
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce КП	97,9	15,8±0,9	26,4	18,2

Выраженного влияния коллекторной схемы прессования в процессе ИПС на механические характеристики исследуемых керамических образцов не обнаружено. Величина микротвердости, не выходит за пределы доверительного интервала её измерения. Плотность образцов, полученных с использованием КП, на 1,3 % выше

Продемонстрирована возможность изготовления YAG:Ce-керамик методом электроимпульсного плазменного спекания, в том числе, в сочетании с коллекторной схемой прессования.

Установлено, что при прочих равных условиях, применение коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС прозрачной YAG:Ce-керамики, обеспечивает повышение плотности на 1,3 %, светопропускание на 2,9 % (на длине волны 600 нм) и уменьшение средних размеров зёрен на 12 %.

Выводы по главе 5

Представленные в рамках данной главы экспериментальные результаты подтверждают эффективность применения коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС для подавления роста зёрен и улучшения эксплуатационных характеристик ОПКМ, в том числе с повышенным фактором формы.

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Оптически прозрачные керамические материалы с повышенным фактором формы (диаметром 14 мм и толщиной до 5 мм, $h/d = 0,36$) могут быть успешно изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания, совмещенным с коллекторной схемой прессования.

2. Применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания, обеспечивает уменьшение средних размеров кристаллитов.

3. Совмещение коллекторной схемы прессования и электроимпульсного плазменного спекания является перспективным для дальнейшей разработки. Это позволит не только получать изделия с приемлемыми оптическими свойствами, но и в дальнейшем создавать изделия сложной формы.

4. Применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, при прочих равных условиях, обеспечивает повышение плотности на 1,3%, светопропускание на 2,9 % (на длине волны 600 нм) и уменьшение средних размеров зёрен на 12 %.

5. Причины отмеченного в экспериментах аномального влияния толщины образцов на поглощение света, а также обобщённая оценка влияния коллекторной схемы прессования на оптические свойства прозрачной керамики при электроимпульсном плазменном спекании является предметом дальнейших исследований влияния объёма спекаемых и отжигаемых образцов на степень насыщения их дефектной структуры кислородом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанная технология изготовления прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната с использованием электроимпульсного плазменного спекания позволяет получать прозрачную керамику с высокой плотностью - до 99,8 % и варьировать оптические и механические характеристики керамики; исследованные диапазоны режимов электроимпульсного спекания позволяют определить условия способствующие формированию оптически прозрачных керамических материалов в процессе электроимпульсного плазменного спекания и рекомендовать использование низких скоростей нагрева (10 °С/мин и ниже), высоких, для указанного метода, давлений подпрессовки (72 МПа и выше) и продолжительность процесса спекания не менее 2 часов.

2. Одноосное статическое прессование с последующим спеканием обеспечивает консолидацию светопропускающей керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с относительной плотностью 97,9 %; на основе алюмомагниевого шпинели – с относительной плотностью 96,6 %; на основе иттрий-алюминиевого граната – с относительной плотностью 98,3 %.

3. Изготовленная традиционными методами светопропускающая керамика на основе иттрий-алюминиевого граната может быть успешно использована в качестве преобразователя оптического излучения в твердотельных источниках света; на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели могут быть использованы как конструкционные материалы, а найденные режимы и условия консолидации такой керамики будут востребованы при производстве изделий технического назначения.

4. Применение ультразвукового воздействия в процессе прессования порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната (ультразвуковое прессование) в оптимальном диапазоне режимов обеспечивает повышение максимальной плотности керамики на 0,1 – 1,5 %.

5. Режимы электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната, обеспечивающие оптимальное сочетание оптических и физико-механических характеристик, являются следующие.

- Для нанопорошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония TZ-10YS: температура – 1300 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; давление подпрессовки – 100 МПа; оптимальными параметрами термического отжига: температура – 800 °С, продолжительность – 4 часа. При таком режиме относительная плотность керамики достигает 99,8 %, светопропускание при толщине 1 мм на длине волны 600 нм составляет 54 %, микротвердость – 15,5 ГПа совместно с трещиностойкостью – 2,54 МПа·м^{1/2}, что превышает характеристики зарубежных аналогов.

- Для нанопорошка алюмомагниевого шпинели SC30R: температура – 1300 °С; давление подпрессовки – не меньше 72 МПа; скорость нагрева – 26 °С/мин. При таком режиме относительная плотность керамики достигает 98,9 %, светопропускание при толщине 2 мм на длине волны 555 нм составляет 72,6 % (длине волны 600 нм составляет 70 %), микротвердость – 18,52 ГПа.

- Для микропорошка иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂:Ce: температура – 1600 °С; давление подпрессовки – 100 МПа; изотермическая выдержка – не менее 15 минут; скорость нагрева – 10 °С/мин. При таком режиме относительная плотность керамики достигает 98,8 %, светопропускание при толщине 1 мм на длине волны 600 нм составляет 41,5 %, микротвердость – 15,01 ГПа.

6. Концентрация микродисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов в оптически прозрачные керамические материалы на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, позволяющая сохранить оптимальное сочетание оптических и механических характеристик является 0,1 мас. %. Превышение этой концентрации приводит к понижению светопропускания и ограничивает область практического применения исследуемых материалов.

7. Предложенный критерий оптического качества $k \cdot h_{0,1}$ не только достоверно описывает спектр светопропускания оптически прозрачных керамических материалов, но и позволяет определить количественную взаимосвязь между режимами электроимпульсного плазменного спекания, их механическими и оптическими характеристиками.

8. Разработана методика, которая позволяет с высокой достоверностью количественно оценивать содержание кислородных вакансий в керамике, как по изменению параметров кристаллической решётки, найденных по результатам её рентгенофазового анализа, так и по интегральной интенсивности люминесценции образцов.

9. Применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, при прочих равных условиях, обеспечивает повышение плотности на 1,3 %, светопропускания на 2,9 % (на длине волны 600 нм) и уменьшение средних размеров зёрен на 12 %.

10. Оптически прозрачные керамические материалы на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы (диаметром 14 мм и высотой до 5 мм, $h/d = 0,36$) могут быть успешно изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания, как совмещенным с одноосной, так и с коллекторной схемой прессования, которая наряду с приемлемым светопропусканием и микротвердостью обеспечивает уменьшение средних размеров кристаллитов керамики на 9 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе разработана технология оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната методом электроимпульсного плазменного спекания. Исследованы физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната. Установлена количественная взаимосвязь между оптическими, механическими характеристиками и режимами электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамических материалов. Определены технологические режимы электроимпульсного плазменного спекания, обеспечивающие формирование прозрачного материала с высокими механическими свойствами и плотностью, близкой к теоретической. Получаемая прозрачная керамика может быть рекомендована к использованию в оборонной и аэрокосмической промышленности (оптически прозрачные ударно- и бронезащитные материалы), в медицинской технике и томографии (детекторы излучений в широком диапазоне электромагнитного спектра – от гамма-квантов до ИК-области); оптоэлектронике и светотехнике (матрица для люминесцентных материалов, новые источники света).

При изготовлении прозрачной керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида были выявлены факторы, оказывающее влияние на оптические свойства изделий. В частности, показано, что для увеличения светопропускания оптически прозрачных керамических материалов, изготовленных методом электроимпульсного плазменного спекания, для варьирования светопропускания, целесообразно использовать термический отжиг в кислородосодержащей атмосфере.

Введение оксидов редкоземельных элементов (CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7) в прозрачную керамику на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели в количестве до 0,1 мас. % не оказывает влияния на механические свойства и оставляет светопропускание на приемлемом уровне,

достаточном для использования полученных материалов в качестве преобразователей оптического излучения в светотехнических изделиях.

На этапе изготовления традиционными методами керамики исследуемых составов выявлено, что холодное прессование не позволяет обеспечить необходимый уровень давления (от 6 ГПа и выше), при котором можно ожидать быстрого формирования прозрачного высокоплотного материала при последующей высокотемпературной консолидации на воздухе. Тем не менее, найденные режимы холодного прессования с последующим спеканием на воздухе позволят изготавливать достаточно плотные керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, которые могут быть эффективно использованы как конструкционные материалы. Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната может быть успешно использована в качестве преобразователя оптического излучения в твердотельных источниках света.

В работе продемонстрирована возможность получения оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната методом электроимпульсного плазменного спекания, совмещенным с коллекторной схемой прессования. При этом показано, что применение коллекторного прессования, при прочих равных условиях, позволяет изготавливать керамику с лучшими характеристиками. Это позволяет рекомендовать применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания для изготовления оптически прозрачных керамических материалов на основе исследуемых порошков с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Для полной реализации практического потенциала коллекторной схемы прессования и повышения качества прозрачной керамики с повышенным фактором формы, необходимо проведение дополнительных оптимизационных исследований. Таким образом, применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания представляется перспективным для дальнейшей

разработки, поскольку позволяет не только минимизировать недостатки, унаследованные от традиционно используемой в нём одноосной схемы прессования, но и в перспективе может позволить создавать изделия сложной формы, уменьшить затраты на изготовление оснастки и продлить срок её службы, проводить прессование давлениями, превышающими предел прочности материала пресс-формы. Последнее преимущество наиболее актуально в свете выявленной в ходе диссертационного исследования тенденции повышения некоторых эксплуатационных характеристик оптически прозрачных керамических материалов при увеличении давления их подпрессовки в процессе электроимпульсного плазменного спекания.

Подходы, использованные в работе, найденные и предложенные решения по оптимизации технологических процессов и режимов изготовления оптически прозрачных керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната, могут быть масштабированы при их промышленной реализации и дальнейшем применении в современных высокотехнологичных отраслях: аэрокосмической технике, оборонной промышленности и оптическом приборостроении.

Выявленный, в ходе выполнения диссертационного исследования, способ регулирования эксплуатационных свойств керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония защищен ноу-хау «Технологические режимы изготовления прозрачной люминесцентной керамики на основе нанопорошка кубического диоксида циркония с регулируемыми оптико-люминесцентными и механическими свойствами», зарегистрированным протоколом №3 от 8 ноября 2019 года (Приложение №1), приемы коллекторного прессования для изготовления образцов с повышенным фактором формы защищены ноу-хау «Кинематическая схема прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания для изготовления высокоплотных керамических материалов с повышенным фактором формы», зарегистрированным протоколом №6 от 26 ноября 2021 года (Приложение №1), а способ изготовления люминесцентных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната защищен ноу-

хау «Режимы синтеза керамического люминесцентного материала для производства высокоэффективных преобразователей оптического излучения на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия» зарегистрированным протоколом №4 от 26 ноября 2021 года (Приложение №1)

В заключении автор выражает глубокую признательность научному руководителю, профессору ОМ ИШНПТ ТПУ О.Л. Хасанову и особую благодарность старшему научному сотруднику НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ Э.С. Двилису за ценные обсуждения, рекомендации и поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы. Автор благодарен за помощь при проведении экспериментов по измерению оптических характеристик и их обсуждению доцентам ОМ ИШНПТ ТПУ С.А. Степанов и Д.Т. Валиеву. Автор признателен за помощь в проведении ряда экспериментальных исследований сотрудникам и аспирантом ОМ ИШНПТ ТПУ, в частности О.С. Толкачёву, М.П. Калашникову, Т.Р. Алишину и Г.В. Ляминой.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Активатор – вводимые в небольших количествах добавки оксидов редкоземельных элементов, активирующих или образующих центры люминесценции в ОПКМ.
- АМШ – алюмомагниева шпинель
- БЭТ – метод Брунауэра, Эммета, Тейлора
- ГП – горячее прессование
- ГИП – горячее изостатическое прессование
- КП – коллекторное прессование
- ЛД – лазерная дифракция
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ОПКМ – оптически прозрачные керамические материалы
- ОС – одноосное статическое прессование
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТКР – температурный коэффициент расширения
- ТО – термический отжиг
- УЗ - ультразвук
- ЭДС – энергодисперсионный элементный анализ
- ЭИПС – электроимпульсное плазменное спекание (С англ. Spark plasma sintering)
- FSZ – полностью стабилизированный диоксид циркония
- K_{1C} - критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода, характеризующий трещиностойкость материала.
- PSZ – частично стабилизированный диоксид циркония
- YAG – иттрий-алюминиевый гранат
- YSZ – иттрий-стабилизированный диоксид циркония

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выдрик, Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов // Москва: Энергия, 1980. – С. 96.
2. Лукин, Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики / Е.С. Лукин // Учебное пособие. – Москва: МХТИ им Д.И. Менделеева, 1982. – С. 36.
3. Качаев, А.А. Оптически прозрачная керамика (обзор) / А.А. Качаев, Д.В. Гращенков, Ю.Е. Лебедева, С. Ст. Солнцев, О.Л. Хасанов // Стекло и керамика. - 2016. - №4. – С. 4–11.
4. Лукин, Е.С. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, В.С. Глазачев, Л.Т. Павлюкова, Н.А. Куликов // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. - №3. – С. 24–36.
5. Wang, S.F. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications / S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong // Progress in Solid State Chemistry. - 2013. – Vol. 41. - P. 20–54.
6. Weber M. J. Handbook of optical materials / M.J. Weber // CRC press, 2002. – P. 536.
7. Yi, H. Crystal plane evolution of grain oriented alumina ceramics with high transparency / H. Yi, X. Mao, G. Zhou, S. Chen, X. Zou, S. Wang, S. Shimai // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 5557-5561.
8. Фельдман Н.Б. Исследование временных и температурных зависимостей параметров сегнетоэлектрической керамики / Н. Б. Фельдман, Н. И. Конгарова, Е. Г. Смажевская и др. // – Известия АН СССР. Физика. – 1970. – Т. 34. – № 12. – С. 2635—2638.
9. Ikesue, A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y.L. Aung // Nature photonics. – 2008. – Vol. 2. – №. 12. – P. 721-727.

10. Shahbazi, H. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics / H. Shahbazi, M. Tataei, M.H. Enayati, A. Shafeiey, M.A. Malekabadi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 785. – P. 260-285.
11. Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena / C. Herring // *Journal of Applied Physics*. – 1950. – Vol. 21. P. 301–303.
12. Kang S. J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure / S.J.L. Kang // Elsevier, 2004. – P. 280.
13. Гаранин, С.С. Лазерная керамика / С.С. Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин, М.Д. Михайлов, Н.Н. Рукавишников // *Оптический журнал*. – 2010. – Т.77. – С.52-68.
14. Lange, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders / F.F. Lange // *Journal of American Ceramic Society*. – 1984. – Vol. 67. – P. 83–89.
15. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич // Москва: Стройиздат, 1984. – С. 256.
16. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Ленинград: Химия, 1991. – С. 432.
17. Лямина, Г.В. Порошки для изготовления керамики / Г.В. Лямина, А.А. Качаев, И.А. Божко, А.Ю. Годымчук, Г.А. Воронова, А.А. Панина, З.Г. Бикбаева. // Томск: Издательство ТПУ, 2014. – С. 176.
18. Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only /S. Fabris, A. Paxton, M.W. Finnis // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50. – P. 5171–5178.
19. Kandil, H.M. Single-Crystal Elastic Constants of Yttria-Stabilized Zirconia in the Range 20° to 700°C / H.M. Kandil, J.D. Greiner, J.F. Smith // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – Vol. 67. – №5. – P. 341 – 346.
20. Ingel, R.P. Lattice Parameters and Density for Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ / R.P. Ingel, D. Lewis // *Journal of American Ceramic Society*. – 1986. – Vol. 69. – №4. – P. 325-332.

21. Yamashita, I. Development of highly transparent zirconia ceramics / I. Yamashita, M. Kudo, K. Tsukuma // *TOSOH Research & Technology Review*. – 2012. – Vol. 56. – С.11-16.
22. Гаршин, А.П. Керамика для Машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов // Москва: Научтехлитиздат, 2003. – С. 347.
23. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский // Москва: Metallurgy, 1977. – С. 304.
24. Renkin, C.A. The system $MgO-Al_2O_3$ / C.A. Renkin, H.E. Merwin // *Journal of American Ceramic Society*. – 1962. – Vol. 45. – №6. – С.263–265.
25. Hallstedt, B. Thermodynamic Assessment of the System $MgO-Al_2O_3$ / B. Hallstedt // *Journal of American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 76. – №6. – С.1497–1507.
26. Alper, A.M. The system $Mg_2O-MgAl_2O_4$ / A.M. Alper, R.N. McNally // *Journal of American Ceramic Society*. – 1962. – Vol. 45. – №6. – P. 263–266.
27. Федоров, П.П. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ / Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н. Э. // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Приборостроение»*. – 2012. – С. 28 – 44.
28. Kazemi J.A. Highly-Sensitive Stoichiometric Analysis of YAG Ceramics Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) / J.A. Kazemi // *Master Thesis, University of central Florida* - 2014.
29. Cockayne, B. Complexity in Solidification Behavior of Molten $Y_3Al_5O_{12}$ / B. Cockayne, B. Lent // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – Vol. 46. – P. 371–378.
30. Caslavsky, J. L. Melting behavior and metastability of yttrium aluminum garnet (YAG) and $YAlO_3$ determined by optical differential thermal analysis / J. L. Caslavsky, D. J. Viechnicki // *Journal of Materials Science*. – 1980. – Vol. 15. – № 7. – P. 1709–1718.
31. Зоренко, Ю.В. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ / Ю.В. Зоренко, В.П.

Савчин, В.И. Горбенко, Т.И. Возняк, Т.Е. Зоренко, В.М. Пузиков, А.Я. Данько, С.В. Нижанковский // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 8. – С. 1542 - 1547.

32. Опарина, И. Б. Получение оптически прозрачной ударостойкой керамики методами порошковой металлургии (обзор) / И. Б. Опарина, А. Г. Колмаков, М. А. Севостьянов, А. С. Лысенков // Материаловедение. – 2018. – №. 10. – С. 30–40.

33. Болдин, М. С. Физические основы технологии искрового плазменного спекания / М. С. Болдин // Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – С. 59. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lib.unn.ru/students/src/BoldinMS.pdf> (дата обращения 15.04.2021).

34. Preparation of dense nanostructured functional oxide materials with fine crystallite size by field activation sintering : патент № 7601403 США от 13.10.2009 // Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A., Garay J. E.

35. Способ прессования порошковых материалов (варианты) и устройство для его осуществления: Патент № 2225280 Рос. Федерация от 10.03.2004 // Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М.

36. Хасанов А. О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро-и нанопорошков В₄С / А.О. Хасанов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Томск – 2015.

37. Vahldiek, F. W. Translucent ZrO₂ prepared at high pressures / F. W. Vahldiek // Journal of the Less Common Metals. – 1967. – Vol. 13. – №. 5. – P. 530 – 540.

38. Mazdidasni, K. S. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures / K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch, J. S. S. Smith II // Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Vol. 50. – №. 10. – P. 532–537.

39. Duran, P. Preparation, Sintering, and Properties of Translucent Er_2O_3 -Doped Tetragonal Zirconia / P. Duran, P. Recio, J. R. Jurado, C. Pascual, C. Moure // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72. – №. 11. – P. 2088-2093.
40. Tsukuma, K. Transparent 8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (8Y) ceramics / K. Tsukuma, I. Yamashita, T. Kusunose, // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – №. 3. – P. 813-818.
41. Peuchert, U. Transparent cubic- ZrO_2 ceramics for application as optical lenses / U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – №. 2. – P. 283-291.
42. Anselmi-Tamburini, U., Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi-Tamburini, J.N. Woolman, Z.A. Munir // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – №. 16. – P. 3267-3273.
43. Anselmi-Tamburini, U. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part II. Characterization studies / U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, G. Chiodelli // *Journal of materials research*. – 2004. – Vol. 19. – №. 11. – P. 3263-3269.
44. Anselmi-Tamburini, U. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z.A. Munir // *Scripta materialia*. – 2006. – Vol. 54. – №. 5. – P. 823-828.
45. Zhang, H. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering / H. Zhang, B. N. Kim, K. Morita, H. Y. K. Hiraga, Y. Sakka // *Science and technology of advanced materials*. – 2011. – Vol. 12. – №. 5. – P. 055003
46. Zhang, H. Optical properties and microstructure of nanocrystalline cubic zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering / H. Zhang, B. N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. H. Lim, K. Hiraga // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – №. 9. – P. 2981-2986.

47. Zhang, H. Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains / H. Zhang, B. N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. H. Lim, K. Hiraga // *Journal of alloys and compounds*. – 2010. – Vol. 508. – №. 1. – P. 196-199.
48. Alaniz, J. E. et al. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia / J.E. Alaniz, F.G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, J.E. Garay // *Optical Materials*. – 2009. – Vol. 32. – №. 1. – P. 62-68.
49. Lei, L.W. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering / L.W. Lei, Z.Y. Fu, H. Wang, S.W. Lee, K. Niihara // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – №1. – P. 23 – 28.
50. Dash, A. Transparent tetragonal-cubic zirconia composite ceramics densified by spark plasma sintering and hot isostatic pressing / A. Dash, B.-N. Kim, J. Klimke, J. Vleugels // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39. – № 4. – P. 1428-1435.
51. Rudnicki, C. Spray pyrolysis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles and their densification into bulk transparent windows / C. Rudnicki, S. Exarhos, C. Mariano, L. Mangolini // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – Vol. 22. – P. 1-9.
52. Иванов, Ю.Ф. Легирование ZrO_2 -керамики титаном при облучении интенсивным импульсным электронным пучком системы пленка/подложка / Ю.Ф. Иванов, О.Л. Хасанов, **В.Д. Пайгин**, З.Г. Бикбаева, А.Д. Тересов, В.В. Шугуров, М.П. Калашников, Э.С. Двилис, О.С. Толкачёв // *Известия вузов. Физика*. - 2017 - Т. 60 - №. 10/2. - С. 54-61.
53. Leonov, A.A. Effect of electron beam irradiation on structural phase transformations of zirconia-based composite reinforced by alumina nanofibers and carbon nanotubes / A.A. Leonov, Yu.F. Ivanov, M.P. Kalashnikov, E.V. Abdulmenova, **V.D. Pavgin**, A.D. Teresov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1393. – P. 012106.
54. Леонов, А.А. Керамический композит на основе диоксида циркония, армированный одностенными углеродными нанотрубками / А.А. Леонов, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, **В.Д. Пайгин**, М.П. Калашников, М.С. Петюкевич, А.А. Панина // *Российские нанотехнологии*. - 2019. - Т. 14. - № 3-4. - С. 32-38.

55. Полисадова, Е.Ф. Наведенное поглощение в YSZ-керамике / Е.Ф. Полисадова, О.Л. Хасанов, С.А. Степанов, Д.Т. Валиев, **В.Д. Пайгин**, А. М. Шрайбер, П.Д. Жвакина // Известия вузов. Физика. - 2018 - №. 9/2. - С. 221-225.
56. Bratton, R. J. Translucent sintered $MgAl_2O_4$ / R. J. Bratton // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – Vol. 57. – №. 7. – P. 283-286.
57. Krell, A. Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders / A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93. – №. 9. – P. 2656-2666.
58. Dericioglu, A.F. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent $MgAl_2O_4$ / A.F. Dericioglu, Y. Kagawa // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23. - №6. – P.951-959.
59. Reimanis, I. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$) / I. Reimanis, H. J. Kleebe // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92. – №. 7. – P. 1472-1480.
60. Xiao, Z. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A / Z. Xiao, S. Yu, Y. Li, S. Ruan, L.B. Kong, Q. Huang, Z. Huang, K. Zhou, H. Su, Z. Yao, W. Que, Y. Liu, T. Zhang, J. Wang, P. Liu, D. Shen, M. Allix, J. Zhang, D. Tang, // Materials Science & Engineering R. – 2020. – Vol. 139. – P. 100518.
61. DiGiovanni, A.A. Hard transparent domes and windows from magnesium aluminate spinel / A.A. DiGiovanni, L. Fehrenbacher, D.W. Roy // Window and Dome Technologies and Materials IX. – 2005. – Vol. 5786. – P. 56-63.
62. Dericioglu, A.F. Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics / A.F. Dericioglu, A.R. Boccaccini, I. Dlouhy, Y. Kagawa // Materials Transactions. – 2005. Vol. 46. – №5. – P.996-1003.
63. Tsukuma, K. Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post sintering / K. Tsukuma // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2006. – Vol. 114. – № 1334. – P. 802-806.
64. Reimanis, I.E. Transparent spinel fabricated from novel powders: synthesis, microstructure and optical properties / I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook,

A. DiGiovanni // Colorado Center for Advanced Ceramics – Colorado School of Mines Golden. – Colorado. – 2004.

65. Rozenburg, K. Chemical interaction between LiF and $MgAl_2O_4$ spinel during sintering / K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90. – № 7. – P.2038-2042.

66. Полисадова, Е.Ф., Влияние температуры на люминесцентные свойства керамики $MgAl_2O_4:Dy$, синтезированной методом искрового плазменного спекания / Е.Ф. Полисадова, В.А. Ваганов, Д.Т. Валиев, С.А. Степанов, **В.Д. Пайгин**, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. - № 10. – С. 1873-1878.

67. Valiev, D.T. Luminescent properties of $MgAl_2O_4$ ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique / D.T. Valiev, O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, S.A. Stepanov, E.F. Polisadova, **V.D. Paygin** // Ceramics International. – 2018. – V. 44. - № 17. - P. 20768-20773.

68. Полисадова, Е.Ф., Импульсная катодолюминесценция примесных центров в керамике на основе шпинели $MgAl_2O_4$ / Полисадова Е.Ф., В.-, Ваганов С.А. Степанов, **В.Д. Пайгин**, О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, Д.Т. Валиев, Р.Г. Калинин // Журнал прикладной спектроскопии. - 2018 - Т. 85 - №. 3. - С. 407-412.

69. Valiev, D.T. Synthesis and optical properties of Tb^{3+} or Dy^{3+} -doped $MgAl_2O_4$ transparent ceramics / D.T. Valiev, S.A. Stepanov, O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, E.F. Polisadova, **V.D. Paygin** // Optical Materials. – 2019. – V. 91. – P. 396-400.

70. Khasanov, O.L. $MgAl_2O_4$ ceramics doped with rare earth ions: Synthesis and luminescent properties / O.L. Khasanov, S.A. Stepanov, E.S. Dvilis, **V.D. Paygin** // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174. – P. 020262.

71. Morita, K. Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing / K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – №. 12. – P. 1114-1117.

72. Bonnefont, G. Fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders / G. Bonnefont, G. Fantozzi,

S. Trombert, L. Bonneau //Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – №. 1. – P. 131-140.

73. Sokol, M. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS) / M. Sokol, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, N. Frage // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34. – №. 16. – P. 4305-4310.

74. Rothman, A. The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel $MgAl_2O_4$ / A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, M.P. Dariel, N. Frage // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2012. – P. 1-8.

75. Ratzker B. Creep of polycrystalline magnesium aluminate spinel studied by an SPS apparatus / B. Ratzker, M. Sokol, S. Kalabukhov, N. Frage // Materials. – 2016. – Vol. 9. – №. 6. – P. 493.

76. Sokol, M. Nano-structured $MgAl_2O_4$ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HSPS) / M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, N. Frage, // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37. – №. 2. – P. 755-762.

77. Bernard-Granger, G. Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering / G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren //Scripta materialia. – 2009. – Vol. 60. – №. 3. – P. 164-167.

78. Kodera, Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification / Y. Kodera, C. L. Hardin, J. E. Garay //Scripta Materialia. – 2013. – Vol. 69. – №. 2. – P. 149-154.

79. Biswas, P. Fabrication of graphite contamination free polycrystalline transparent $MgAl_2O_4$ spinel by spark plasma sintering using platinum foil / P. Biswas, D. Chakravarty, M. B. Suresh, R. Johnson, M. K. Mohan //Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – №. 15. – P. 17920-17923.

80. Krell, A. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues / A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler // Optical Materials. – 2009. – Vol. 31. – P. 1144 – 1150.

81. Khasanov, O.L. The influence of intense ultrasound applied during pressing on the optical and cathodoluminescent properties of conventionally sintered YSZ ceramics / O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, E.F. Polisadova, S.A. Stepanov, D.T. Valiev, **V.D. Paygin**, D.V. Dudina // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – Vol. 50. – P. 166-171.
82. Morita, K. Influence of pre-and post-annealing on discoloration of $MgAl_2O_4$ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) / K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – №. 12. – P. 2961-2968.
83. Fu, P. The effect of annealing process on the optical and microwave dielectric properties of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics by spark plasma sintering / P. Fu, Y. Xu, H. Shi, B. Zhang, X. Ruan, W. Lu // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 36. – №. 7. – P. 1232-1237.
84. Casolco, S. R. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors / S. R. Casolco, J. Xu, J. E. Garay // *Scripta materialia*. – 2008. – Vol. 58. – №. 6. – P. 516-519.
85. **Paygin, V.D.** Effect of technological parameters on optical and mechanical properties of Spark Plasma Sintered transparent YSZ ceramics / **V.D. Paygin**, S.A. Stepanov, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, T.R. Alishin, D.T. Valiev // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – №. 8. – P. 11169-11175.
86. Kim, W. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL / W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, J. Frantz, B. Shaw, S. Bayya, S. Bowman, B. Sadowski, M. Hunt, B. Rock, I. Aggarwal, J. Sanghera // *Applied optics*. – 2015. – Vol. 54. – №. 31. – P. 210-221.
87. **Paygin, V.D.** Density and microstructural investigation of Ce:YAG ceramic subjected to powerful ultrasonic treatment during the compaction process / **V.D. Paygin**, E.S. Dvilis, D.T. Valiev, O.L. Khasanov, S.A. Stepanov, V.A. Vaganov, T.R. Alishin, M.P. Kalashnikov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 754. – №. 1. – P. 012011.

88. Osipov, V. V. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG: Ce ceramics / V.V. Osipov, A.V. Ishchenko, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, V.V. Platonov, A.N. Orlov, S.N. Osipov, V.V. YAGodin, L.V. Viktorov, B.V. Shulgin // *Optical Materials*. – 2017. – Vol. 71. – P. 98-102.
89. Chen, D. Transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes / D. Chen, Y. Chen // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – №. 9. – P. 15325-15329.
90. Singh, G. Effect of cerium doping on optical and scintillation properties of transparent YAG ceramic / G. Singh, V. Thomas, V.S. Tiwari, A.K Karnal // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 9032-9040.
91. Tang, Y. The characterization of Ce/Pr-doped YAG phosphor ceramic for the white LEDs / Y. Tang, S. Zhou, X. Yi, D. Hao, X. Shao, J. Chen, J. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 745. – P. 84-89.
92. **Пайгин, В.Д.** и др. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере / В.Д. Пайгин, С.А. Степанов, Д.Т. Валиев, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, В.А. Ваганов, Т.Р. Алишин, Калашников М.П., А.Э. Илела // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Т. 14. – №. 3-4. – С. 26-31.
93. Li, J.G. Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives / J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 83. – № 4. – P. 961-963.
94. Huang, Y. Sintering of transparent Nd:YAG ceramics in oxygen atmosphere / Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, L.I.N. Qingling, Z. Huang // *Journal of rare earths*. – 2013. – Vol. 31. – P. 153-157.
95. Лемешев, Д.О. Композиционные оптически прозрачные материалы на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната / Д.О. Лемешев, Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, Н.А. Попова, Д.Ю. Ковалев // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т. 22. – №7.
96. Ikesue, A. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita, K.

Kamata, K. Yoshida // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – Vol. 78. – №. 4. – P. 1033-1040.

97. Ikesue, A. Synthesis of Nd³⁺, Cr³⁺-codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers / A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – Vol. 78. – №. 9. – P. 2545-2547.

98. Production of fine powder of yttrium aluminum garnet: патент № 10-101411 Япония от 1998 // Yanagitani T., YAGi H., Hiro Y.

99. Liu, Q. Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications / Q. Liu, J. Liu, J. Li, M. Ivanov, A. Medvedev, Y.P. Zeng, G. Jin, X. Ba, W. Li, B. Jiang, Y. Pan, J. Guo // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – Vol. 616. – P. 81-88.

100. Liu, J. Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics / J. Liu, X. Cheng, J. Li, T. Xie, M. Ivanov, X. Ba, H. Chen, Q. Liu, Y. Pan, J. Guo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – №. 11. – P. 3127-3136.

101. Niu, Y. Chemical and preclinical studies on *Hedyotis diffusa* with anticancer potential / Y. Niu, Q.X. Meng // *Journal of Asian Natural Products Research*. – 2013. – Vol. 15. – №. 5. – P. 550-565.

102. Zhang, L. Single CaO accelerated densification and microstructure control of highly transparent YAG ceramic / L. Zhang, T.Y. Zhou, F.A. Selim, H. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – №. 2. – P. 703-712.

103. Zhou, T. MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution / T.Y. Zhou, L. Zhang, S. Wei, L.X. Wang, H. Yang, Z.X. Fu, H. Chen, F.A. Selim, Q. Zhang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – №. 2. – P. 687-693.

104. Dewith, G. Transparent Y₃Al₅O₁₂ ceramics / G. Dewith, H.J.A. Vandijk // *Materials Research Bulletin*. – 1984. – Vol. 19. – P. 1669-1674.

105. Zhou, T. Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property / T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen,

D. Tang, C. Wong, Q. Zhang // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – №. 3. – P. 3140-3146.

106. Liu, W. et al. Effect of La_2O_3 on microstructures and laser properties of Nd: YAG ceramics / W. Liu, J. Li, B. Jiang, D. Zhang, Y. Pan, J. // *Journal of alloys and compounds*. – 2012. – Vol. 512. – №. 1. – P. 1-4.

107. Appiagyei, K.A. Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics / K.A. Appiagyei, G.L. Messing, J.Q. Dumm // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34. – №. 5. – P. 1309-1313.

108. Stevenson, A.J. Effect of SiO_2 on densification and microstructure development in Nd: YAG transparent ceramics / A.J. Stevenson, X. Li, M.A. Martinez, J.M. Anderson, D.L. Suchy, E.R. Kupp, E.C. Dickey, K.T. Mueller, G.L. Messing // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – №. 5. – P. 1380-1387.

109. Boulesteix, R. Silica reactivity during reaction-sintering of Nd: YAG transparent ceramics / R. Boulesteix, L. Bonnet, A. Maitre, L. Chretien, C. Salle // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – №. 3. – P. 945-953.

110. Pandey, S.J. Quantification of SiO_2 sintering additive in YAG transparent ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) / S.J. Pandey, M. Martinez, J. Hostasa, L. Esposito, M. Baudelet, R. Gaume // *Optical Materials Express*. – 2017. – Vol. 7. – №. 5. – P. 1666-1671.

111. Liu, W.B. Synthesis of Nd:YAG powders leading to transparent ceramics: the effect of MgO dopant / W.B. Liu, W.X. Zhang, J. Li, H.M. Kou, D. Zhang, Y.B. Pan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31. – №. 4. – P. 653-657.

112. Frage, N. Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG / N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P.5513-5519.

113. Li, Y. Fabrication of Nd: YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids / Y.K. Li, S.M. Zhou, H. Lin, X.R. Hou, W.J. Li, H. Teng, T. Ja // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 502. – №. 1. – P. 225-230.

114. Chen, P. L. Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution / P.L. Chen, I.W. Chen // *Journal of American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – P. 3129–3141.
115. Esposito, L. Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials / L. Esposito, A. Piancastelli // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – №. 2. – P. 317-322.
116. Liu, W. Influence of pH values on (Nd⁺ Y): Al molar ratio of Nd: YAG nanopowders and preparation of transparent ceramics / W.B. Liu, W.X. Zhang, J. Li, H.M. Kou, Y.H. Shen, L. Wang, Y. Shi, D. Zhang, Y. Pan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 503. – №. 2. – P. 525-528.
117. Zych, E. Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material / E. Zych, C. Brecher // *Journal of luminescence*. – 2000. – Vol. 90. – №. 3-4. – P. 89-99.
118. Wang, H. On the densification mechanism of nano grained Yttrium aluminum garnet transparent ceramic during high pressure sintering process / H.M. Wang, J.G. Qi, Z.W. Lu, T.C. Lu, Q.Y. Wang // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 142. – P. 126-128.
119. Lee, S. H. Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd: YAG ceramics / S.H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J.Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – №. 6. – P. 1945-1950.
120. Lee, S. H. Hot isostatic pressing of transparent Nd: YAG ceramics / S.H. Lee, E.R. Kupp, A.J. Stevenson, J.M. Anderson, G.L. Messing, X. Li, E.C. Dickey, J.Q. Dumm, V.D. Castillo, G.J. Quarles // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92. – №. 7. – P. 1456-1463.
121. Chretien, L. Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd: YAG ceramics / L. Chretien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maitre, C. Salle, A. Brenier // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – №. 8. – P. 2035-2042.

122. Li, S. Post-treatment of nanopowders-derived Nd: YAG transparent ceramics by hot isostatic pressing / S.S. Li, P. Ma, X.W. Zhu, N. Jiang, M. Ivanov, C.Y. Li, T. Xie, H. Kou, Y. Shi, H. Chen, Y. Pan, D. Hreniak, J. Li // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – №. 13. – P. 10013-10019.

123. Chaim, R. Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering / R. Chaim, R. Marder-Jaekel, J.Z. Shen // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 429. – №. 1-2. – P. 74-78.

124. Chaim, R. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering / R. Chaim, M. Kalina, J.Z. Shen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27. – №. 11. – P. 3331-3337.

125. Palmero, P. Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS/ P. Palmero, B. Bonelli, G. Fantozzi, G. Spina, G. Bonnefont, L. Montanaro // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48. – №. 7. – P. 2589-2597.

126. Wang, R. Spark plasma sintering of transparent YAG ceramics assisted by the YAH–YAG phase transformation / R.R. Wang, Y.C. Wang, Z.Y. Fu, H. Wang, W.M. Wang, J.Y. Zhang, J. Zhu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – №. 8. – P. 2153-2156.

127. Zhang, X. Effect of the spark plasma sintering parameters, LiF additive, and Nd dopant on the microwave dielectric and optical properties of transparent YAG ceramics / X.R. Zhang, G.F. Fan, W.Z. Lu, Y.H. Chen, X.F. Ruan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – №. 11. – P. 2767-2772.

128. **Paygin, V.D.** Spark plasma sintering of transparent YAG: Ce ceramics with LiF flux / V.D. Paygin, A.E. Ilela, D.E. Deulina, G.V. Lyamina, S.A. Stepanov, T.R. Alishin, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, D.T. Valiev, M.P. Kalashnikov // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – V. 1989. – №. 1. – P. 012008.

129. Katz, A. Role of LiF additive on spark plasma sintered transparent YAG ceramics / A. Katz, E. Barraud, S. Lemonnier, E. Sorrel, M. Eichhorn, S. d'Astorg, A. Leriche // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – №. 17. – P. 15626-15634.

130. Sagi, S. High-temperature heat capacity of SPS-processed $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Nd:YAG / S. Sagi, S. Hayun // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – Vol.93. – P.123-126.
131. Frage, N. Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing / N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, M.P. Dariel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – P.3331-3337.
132. Sokol, M. Mechanical, thermal and optical properties of the SPS-processed polycrystalline Nd:YAG / Sokol M., S. Kalabukhov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel, N. Frage // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 38. – P.204-210.
133. Li, J. High Transmittance of Nd-Doped YAG Transparent Ceramics Prepared by Solid-State Reaction Method / J. Li, Q. Chen, L.L. Yang, G.Y. Feng, W.J. Wu, F.S. Zheng, D. Xiao, J. Zhu // *Ferroelectrics*. – 2011. – Vol. 411. – P. 62-68.
134. Chen, Z. H. Fabrication of YAG transparent ceramics by two step sintering process / Z.H. Chen, J.T. Li, Z.G. Hu // *Journal of inorganic materials*. – 2008. – Vol. 23. – №. 1. – P. 130-134.
135. Двилис, Э.С. Закономерности процессов консолидации порошковых систем при изменении условий деформации и физических воздействий / Э.С. Двилис // Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Томск – 2014.
136. Перельман, В.Е. Формирование порошковых материалов / В.Е. Перельман // Москва: Металлургия, 1979. – С. 232.
137. Tosoh corp. Advanced Ceramics. Zirconia Powders – Режим доступа: <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
138. Baikowski corp. Spinel S25 - S30 – Режим доступа: <https://www.baikowski.com/en/serie/s25-s30/>
139. Polisadova, E. Time-resolved cathodoluminescence spectroscopy of YAG and YAG:Ce³⁺ phosphors / E. Polisadova, D. Valiev, V. Vaganov, V. Oleshko, T. Han, C. Zhang, A. Burachenko, A.I. Popov // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 96. – P. 109289.

140. Kraus, W. Powder Cell – A program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray powder Patterns / W. Kraus, G. Nolze // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – № 29. – P. 301 -303.
141. Гаврилова, Н.Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая // Учебное пособие. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – С. 52.
142. Dvilis, E.S Spark plasma sintering of Aluminum-Magnesium-Matrix Composites with Boron Carbide and Tungsten Nano-powder Inclusions: Modeling and Experimentation / E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, V.N. Gulbin, M.S. Petyukevich, A.O. Khasanov, E.A. Olevsky // *JOM*. – 2016. – Vol. 68. - № 3. – P. 908-919.
143. Niihara, K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // *Journal of Materials Science Letters* – 1982. – Vol. 1. – P. 13-16.
144. Khasanov, O.L. Relationship of optical properties and elastoplastic characteristics of transparent spark plasma sintered YSZ ceramics / O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, Z.G. Bikbaeva, **V.D. Paygin**, A.O. Khasanov // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2017. – Vol. 8. – №1. – P. 161 - 168.
145. Ichikawa, T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron / Ichikawa T. // *Physica status solidi (a)*. – 1975. – Vol. 29. – №. 1. – P. 293-302.
146. Laberty-Robert, C. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure / C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset // *Ceramics international*. – 2003. – Vol. 29. – №. 2. – P. 151-158.
147. Двилис, Э.С. Связь между параметрами состояния прессуемого порошкового тела и свойствами спечённой из него керамики / Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, В.М. Соколов // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 11-4. – С. 691-697.
148. Двилис, Э.С. Изготовление светопропускающей YSZ-керамики методами холодного статического одноосного и ультразвукового прессования с

последующим свободным спеканием / Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, **В.Д. Пайгин**, О.С. Толкачев // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 12–4. – С. 268–276.

149. Косьянов, Д. Ю. Лазерная керамика $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: влияние размера частиц оксида иттрия на процесс реакционного спекания / Д. Ю. Косьянов, В. Н. Баумер, Р. П. Явецкий, В. Л. Возный, В. Б. Кравченко, Ю. Л. Копылов, А. В. Толмачев // *Кристаллография*. – 2015. – Т. 60. – №. 2. – С. 328-335.

150. Orru, R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2009. – Т. 63. – №. 4-6. – P. 127-287.

151. Суржиков, А.П. Исследование методом дилатометрии влияния давления прессования на кинетику уплотнения ультрадисперсных порошков диоксида циркония при термическом обжиге / А.П. Суржиков, Т.С. Фрагнульян, С.А. Гынганзов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2012. – Т. 55. - № 4. – С. 3-10.

152. Ивакин, Ю.Д. Кинетика и механизм низкотемпературного синтеза иттрийалюминиевого граната / М.Н. Данчевская, П.А. Янечко, Г.П. Муравьева // *Вестник Московского Университета. Серия 2 Химия*. – 2000. – Т. 41. - № 2. – С. 89-92.

153. Федоров, П. П. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / П.П. Федоров, В.А. Маслов, В.А. Усачев, Н.Э. Кононенко // *Вестник МГТУ им. НЭ Баумана. Сер.«Приборостроение*. – 2012. – С. 28-34.

154. Салихов, Т.П. Получение мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в солнечных печах / Т.П. Салихов, В.В. Кан, Э.М. Уразаева, Т.В. Саватюгина, Г.М. Арушанов, С.Н. Кан // *Новые огнеупоры*. – 2017. - № 3. – С. 144-147.

155. Суржиков, А.П. Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при обжиге в интервале температур 1300 – 1600 °С / А.П. Суржиков, С.А. Гынганзов, Т.С. Франгульян // *Системы. Методы. Технологии*. – 2013. - №2 (18). – С. 106 – 109.

156. **Paygin, V.** Manufacturing Optically Transparent Thick Zirconia Ceramics by Spark Plasma Sintering with the Use of Collector Pressing / **V. Paygin**, E. Dvilis, S. Stepanov, O. Khasanov, D. Valiev, T. Alishin, M. Ferrari, A. Chiasera, V. Mali, A. Anisimov // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11. – №. 3. – P. 1-9.
157. Dvilis, É.S. Effect of Spark Plasma Sintering Temperature on the Properties of Transparent YSZ Ceramics / E.S. Dvilis, **V.D. Paigin**, S.A. Stepanov, O.L. Khasanov, D.T. Valiev, E.F. Polisadova, V. Vaganov, T.R. Alishin, D.V. Dudina // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60. – №. 2. – P. 154-159.
158. Dahl, P. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques / P. Dahl, I. Kaus, Z. Zhao, M. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, T. Grande, M.A. Einarsrud // *Ceramics International*. – 2007. – Vol. 33. – P. 1603 – 1610.
159. Wachsman, E.D. Spectroscopic investigation of oxygen vacancies in solid oxide electrolytes / E. D. Wachsman, N. Jiang, C. W. Frank, D. M. Mason, D. A. Stevenson // *Applied Physics A*. – 1990. – Vol. 50. – №. 6. – P. 545-549.
160. Savoini, B. Thermochemical reduction of yttria-stabilized-zirconia crystals: Optical and electron microscopy / B. Savoini, C. Ballesteros, J. M. Santiuste, R. González, Y. Chen // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – №. 21. – P. 13439.
161. Wright, D.A., Optical absorption in current-blackened yttria-stabilized zirconia / D. A. Wright, J. S. Thorp, A. Aypar, H. P. Buckley // *Journal of Materials Science*. – 1973. – Vol. 8. – P. 876-882.
162. Orera, V. M. Intrinsic electron and hole defects in stabilized zirconia single crystals / V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P. J. Alonso // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 9782.
163. Apetz, R. Transparent alumina: a light-scattering model / R. Apetz, M. P. B. Van Bruggen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86. – №. 3. – P. 480-486.
164. Čížek, J. Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics / J. Čížek, O. Melikhova, I. Procházka, J. Kuriplach, R. Kužel, G. Brauer, W. Anwand, T. Konstantinova, I. Danilenko // *Physical Review B* – 2010. – Vol. 81. – P. 024116.

165. Stepanov, S.A. Luminescence performance of yttrium-stabilized zirconia ceramics doped with Eu^{3+} ions fabricated by Spark Plasma Sintering technique / S.A. Stepanov, E.S. Dvilis, **V.D. Paygin**, D.T. Valiev, M. Ferrari // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – №. 5. – P. 6608-6613.
166. Valiev, D. Structural and Spectroscopic Characterization of Tb^{3+} -Doped MgAl_2O_4 Spinel Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering Technique / D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, **V. Paygin**, A. Iela // *Physica status solidi (b)*. – 2020. – Vol. 257. – №. 8. – С. 1900471.
167. Берди́ков, В. Ф. Основные закономерности механического деформирования и хрупкого разрушения высококотвёрдых хрупких материалов при микровдавливании и царапании пирамидальными алмазными наконечниками / В. Ф. Берди́ков, Н. И. Богомолов, А. В. Бабанин, М. Д. Катрич // Сб. «Новое в области испытаний на микротвёрдость». – Москва: Наука, 1974. – С.119–124.
168. Носов, Ю.Г. Последствие при испытании корунда на микротвердость / Ю.Г. Носов, Л. И. Деркаченко // *Журнал технической физики*. – 2003. – Т.72.– № 10. – С.139-144.
169. Benaissa, S. Characterization of nanostructured MgAl_2O_4 ceramics fabricated by spark plasma sintering / S. Benaissa, M. Hamidouche, M. Kolli, G. Bonnefont, G. Fantozzi // *Ceramics International*. 2016. – Vol. 42. – P. 8839-8846.
170. Rahaman, M. N. *Ceramic processing and sintering (2nd edition)* / Rahaman M.N. – Marcel Dekker, Inc., 2003. – 875 p.
171. Fang, Z.Z. *Sintering of advanced materials* / Fang Z.Z. – Woodhead Publishing Limited – 2010. – 483 p.
172. Pelleg, J. *Diffusion in ceramics* / Pelleg J – Heidelberg: Springer – 2016. – 448 p.
173. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства оксидов / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова, Т. Н. Знатокова, Ю.П. Калошина, А.Ф. Киселева, П.С. Кислый, М.С. Ковальченко, Т.Я. Косолапова, Я.С. Малахов, В.Я. Малахов, А.Д. Панасюк, В.И. Славута, Ткаченко Н.И. // *Справочник*. – Москва: Металлургия, 1978. – С.139–152.

174. Kosyanov, D.Yu. Influence of sintering parameters on transparency of reactive SPSed Nd³⁺:YAG ceramics / D.Yu. Kosyanov, A.A. Vornovskikh, A.M. Zakharenko, E.A. Gridasova, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, A.V. Tolmachev, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, A.Yu. Ustinov, V.G. Kuryavyi, A.A. Leonov, S.A. Tikhonov // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 112. – P. 110760.

175. Kosyanov, D.Yu. Fabrication of highly-doped Nd³⁺:YAG transparent ceramics by reactive SPS / D.Yu. Kosyanov, R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, A.A. Vornovskikh, A.V. Pogodaev, E.A. Gridasova, O.O. Shichalin, T.A. Kaidalova, V.G. Kuryavyi // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 23145-23149.

176. Spina, G. Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics / G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, J. Chevalier, L. Montanaro // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 2957-2964.

177. Wang, R. Spark plasma sintering of transparent YAG ceramics assisted by the YAH–YAG phase transformation / R. Wang, Y. Wang, Z. Fu, H. Wang, W. Wang, J. Zhang, J. Zhu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – P. 2153-2156.

178. Нейман, А. Я. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия / А. Я. Нейман, Е. В. Ткаченко, Л. А. Квичко, Л. А. Коток // *Журнал неорганической химии*. – 1980. – Т. 25, вып. 9. – С. 2340-2345.

179. Nečina, V. Highly dense spinel ceramics with completely suppressed grain growth prepared via SPS with NaF as a sintering additive / V. Nečina, W. Pabst // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – P. 3354-3357.

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

181. Kosyanov, D.Yu. Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics: influence of the size of yttrium oxide particles on sintering / D.Yu Kosyanov, V.N. Baumer, R.P. Yavetskiy, V.L. Voznyy, B.V. Kravchenko, YuL. Kopylov, A.V. Tolmachev // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60. – P. 299-305.

182. Zhang, G. Ultraviolet emission transparent Gd:YAG ceramics processed by solid-state reaction spark plasma sintering / G. Zhang, D. Carloni, Y. Wu // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103. – P. 839-848.

183. Irankhah, R. Optical and mechanical properties of transparent YAG ceramic produced by reactive spark plasma sintering (RSPS) / R. Irankhah, M.R. Rahimpour, M. Zakeri, M. Razavi // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5. – P. 095206.

184. Wang, C. Effect of citric acid on the microstructure and optical properties of transparent YAG ceramics by reactive-SPS / C. Wang, M. Li, Z. Zhao // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – P. 105099.

185. Morita, K. Effect of loading schedule on densification of MgAl₂O₄ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing / K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – №. 10. – P. 2303-2309.

186. Способ получения прозрачной керамики иттрий-алюминиевого граната: патент Рос. Федерация № 2685305С1 от 28.05.2018 // Косьянов Д.Ю., Ворновских А.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К. м

187. **Пайгин, В.Д.** Влияние малых концентраций CeO₂ на свойства прозрачной керамики на основе MgAl₂O₄ / В.Д. Пайгин, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, С.А. Степанов, Т.Р. Алишин, Д.Т. Валиев, Е.Ф. Полисадова, В.А. Ваганов // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №. 1. – С. 7-11.

188. Dvilis, E. S. The criteria for optimization of spark plasma sintering transparent MgAl₂O₄ ceramics / E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, E. F. Polisadova, **V. D. Paygin**, S. A. Stepanov, D. T. Valiev, D. V. Dudina // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2018. – Vol. 65. – P. 513-518.

189. **Paygin, V.D.** Effect of Tb_4O_7 content on the optical and mechanical properties of transparent ceramics based on $MgAl_2O_4$ / V.D. Paygin, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, S.A. Stepanov, D.T. Valiev // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 19. – P. 2089-2092.
190. Balabanov, S.S. Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent $Yb:MgAl_2O_4$ / S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, I.B. Mukhin, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, I.L. Snetkov // *Optical Materials*. – 2017. – Vol. 71. – P. 17-22.
191. Valiev, D. The effect of BaF_2 concentration and particle size distribution on the luminescence efficiency of $YAG: Ce^{3+}$ phosphors / D. Valiev, T. Han, S. Stepanov, V. Vaganov, **V. Paygin** // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 5. – №. 9. – P. 096201.
192. Valiev, D. Time-resolved luminescence of $YAG: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ceramics / D. Valiev, V. Vaganov, T. Han, S. Stepanov, **V. Paygin** // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174. – №. 1. – P. 020263.
193. Степанов, С.А. Люминесцентные свойства люминофора $YAG:Ce$, BaF_2 и керамики / С.А. Степанов, Д.Т. Валиев, **В.Д. Пайгин**, В.-. Ваганов, А.М. Шрайбер, П.Д. Жвакина // *Известия вузов. Физика*. - 2018 - №. 9/2. - С. 199-202.
194. Hallam, D. The correlation of indentation behaviour with ballistic performance for spark plasma sintered armour ceramics / D. Hallam, A. Heaton, B. James, P. Smith, J. Yeomans // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – № 8. – P. 2243-2252.
195. Paris, V. The spall strength of silicon carbide and boron carbide ceramics processed by spark plasma sintering / V. Paris, N. Frage, M.P. Dariel, E. Zaretsky // *International journal of impact engineering*. – 2010. – Vol. 37. – № 11. – P. 1092-1099.
196. Balima, F. High pressure pulsed electric current activated equipment (HP-SPS) for material processing / F. Balima, D. Bellin, D. Michau, O. Viraphong, A. Poulon-Quintin, U.C. Chung, A. Dourfaye, A. Largeteau // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 139. – P. 541-548.

197. Guillon, O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments / O. Guillon, J. Gonzalez, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16. – №. 7. – P. 830-849.
198. Prakasam, M. Ultrahigh pressure SPS (HP-SPS) as new syntheses and exploration tool in materials science / M. Prakasam, F. Balima, S. Cygan, P. Klimczyk, L. Jaworska, A. Largeteau // *Spark Plasma Sintering*. – Elsevier, 2019. – P. 201-218.
199. Faria, R. T. On the thermal characterization of a HPHT sintered WC–15% wt Co hardmetal alloy / R.T. Faria, M.F. Rodrigues, I. de Andrade Esquef, H. Vargas, M. Filgueira // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2005. – Vol. 23. – №. 2. – P. 115-118.
200. Knaislová, A. High-pressure spark plasma sintering (HP SPS): A promising and reliable method for preparing Ti–Al–Si alloys / A. Knaislová, P. Novák, S. Cygan, L. Jaworska, M. Cabibbo // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – №. 5. – P. 465.
201. Баринов, В.Ю. Искровое плазменное спекание изделий сложной формы с использованием квазиизостатического прессования / В.Ю. Баринов, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, Д.О. Московских, Ю.Р. Колобов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – № 1. – С. 312-314.
202. Toby, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? / B.H. Toby // *Powder diffraction*. – 2006. – Vol. 21. – №. 1. – P. 67-70.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ПРОТОКОЛЫ РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ



Утверждаю
Зам. проректора по НРИИ
Р.В. Оствальд
«8» ноября 2019 г.

ПРОТОКОЛ № 3
от «8» ноября 2019 г.

Экспертная комиссия ИШНПТ ТПУ рассмотрела предложение сотрудника ТПУ Хасанова Олега Леонидовича, профессора отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ о включении в состав коммерческой тайны ТПУ сведений о разработке «Технологические режимы изготовления прозрачной люминесцентной керамики на основе нанопорошка кубического диоксида циркония с регулируемыми оптико-люминесцентными и механическими свойствами» и о распространении на указанную работу режима «Коммерческая тайна» в связи с наличием в ней научно-технических новшеств, представляющих интеллектуальную собственность, и связанных с экономическими интересами ТПУ.

По результатам рассмотрения экспертная комиссия РЕШИЛА:

1. Определить в качестве объекта ценности страницы описания результата интеллектуальной деятельности (ноу-хау).
2. В соответствии с Положением о коммерческой тайне и конфиденциальной информации ТПУ:
 - 2.1. Установить для данного объекта следующие защитные меры: проставление грифа «коммерческая тайна» на материальных носителях ноу-хау, ограничение допуска сотрудников ТПУ и третьих лиц к материальному носителю ноу-хау, обеспечить сохранность документов, содержащих описание ноу-хау.
 - 2.2. Определить защищаемую документальную среду в следующем составе:
Описание ноу-хау.
 - 2.3. Установить для рассматриваемого объекта порядок документального оформления и контроля в соответствии с требованиями сохранения коммерческой тайны.
3. Допуск к защищаемой среде разрешить следующим лицам:
 - 1) Хасанов Олег Леонидович, профессор ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 2) Двилис Эдгар Сергеевич, доцент ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 3) Пайгин Владимир Денисович, инженер ОМ ИШНПТ ТПУ.
4. Срок окончания действия режима «Коммерческая тайна» «31» декабря 2025 г.

Председатель экспертной комиссии

Заместитель директора ИШНПТ по развитию

/Костиков К.С./

Члены комиссии

Руководитель ОМ ИШНПТ

/Клименов В.А./

Начальник ОО ИШНПТ

/Петюкевич М.С./

Профессор НОЦ им. Н.М. Кижнера

/Погребенков В.М../

Утверждаю

 Директор ТПУ

 2021 г.

ПРОТОКОЛ № 6
 от «26» ноября 2021 г.



Экспертная комиссия ИШНПТ ТПУ рассмотрела предложение сотрудника ТПУ Двиласа Эдгара Сергеевича, профессора отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ о включении в состав коммерческой тайны ТПУ сведений о разработке «Кинематическая схема прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания для изготовления высокоплотных керамических материалов с повышенным фактором формы» и о распространении на указанную работу режима «Коммерческая тайна» в связи с наличием в ней научно-технических новшеств, представляющих интеллектуальную собственность, и связанных с экономическими интересами ТПУ.

По результатам рассмотрения экспертная комиссия РЕШИЛА:

1. Определить в качестве объекта ценности страницы описания результата интеллектуальной деятельности (ноу-хау), полученного с использованием оборудования ЦКП НОИЦ «НМНТ» ТПУ.

2. В соответствии с Положением о коммерческой тайне и конфиденциальной информации ТПУ:

2.1. Установить для данного объекта следующие защитные меры: проставление грифа «коммерческая тайна» на материальных носителях ноу-хау, ограничение допуска сотрудников ТПУ и третьих лиц к материальному носителю ноу-хау, обеспечить сохранность документов, содержащих описание ноу-хау.

2.2. Определить защищаемую документальную среду в следующем составе:
 Описание ноу-хау.

2.3. Установить для рассматриваемого объекта порядок документального оформления и контроля в соответствии с требованиями сохранения коммерческой тайны.

3. Допуск к защищаемой среде разрешить следующим лицам:

- 1) Хасанов Олег Леонидович, профессор ОМ ИШНПТ ТПУ.
- 2) Двилас Эдгар Сергеевич, профессор ОМ ИШНПТ ТПУ.
- 3) Пайгин Владимир Денисович, инженер ОМ ИШНПТ ТПУ.
- 4) Алишин Тимофей Русланович, инженер ОМ ИШНПТ ТПУ.

4. Срок окончания действия режима «Коммерческая тайна» «31» декабря 2024 г.

Председатель экспертной комиссии
 Заведующий кафедрой - руководитель
 отделения материаловедения на правах
 кафедры

 Клименов В.А.

Члены комиссии
 Профессор-консультант НОЦ Н.М. Кижнера
 Профессор ОМ ИШНПТ
 Профессор НОЦ Н.М. Кижнера

 Верещагин В.И.
 Полисадова Е.Ф.
 Ан В.В.

 С.П.  С.П.

ПРОТОКОЛ № 4

от «26» ноября 2021 г.



Экспертная комиссия ИШНПТ ТПУ рассмотрела предложение сотрудника ТПУ Пайгина Владимира Денисовича, инженера отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ о включении в состав коммерческой тайны ТПУ сведений о разработке «Режимы синтеза керамического люминесцентного материала для производства высокоэффективных преобразователей оптического излучения на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия» и о распространении на указанную работу режима «Коммерческая тайна» в связи с наличием в ней научно-технических новшеств, представляющих интеллектуальную собственность, и связанных с экономическими интересами ТПУ.

По результатам рассмотрения экспертная комиссия РЕШИЛА:

1. Определить в качестве объекта ценности страницы описания результата интеллектуальной деятельности (ноу-хау), полученного с использованием оборудования ЦКП НОИЦ «НМНТ» ТПУ.
2. В соответствии с Положением о коммерческой тайне и конфиденциальной информации ТПУ:
 - 2.1. Установить для данного объекта следующие защитные меры: проставление грифа «коммерческая тайна» на материальных носителях ноу-хау, ограничение допуска сотрудников ТПУ и третьих лиц к материальному носителю ноу-хау, обеспечить сохранность документов, содержащих описание ноу-хау.
 - 2.2. Определить защищаемую документальную среду в следующем составе:
Описание ноу-хау.
 - 2.3. Установить для рассматриваемого объекта порядок документального оформления и контроля в соответствии с требованиями сохранения коммерческой тайны.
3. Допуск к защищаемой среде разрешить следующим лицам:
 - 1) Хасанов Олег Леонидович, профессор ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 2) Двилис Эдгар Сергеевич, профессор ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 3) Пайгин Владимир Денисович, инженер ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 4) Степанов Сергей Александрович, доцент ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 5) Валиев Дамир Талгатович, доцент ОМ ИШНПТ ТПУ.
 - 6) Алишин Тимофей Русланович, специалист по УМР ОМ ИШНПТ
4. Срок окончания действия режима «Коммерческая тайна» «31» декабря 2024 г.

Председатель экспертной комиссии
Заведующий кафедрой - руководитель
отделения материаловедения на правах
кафедры

 Клименов В.А.

Члены комиссии
Профессор-консультант НОЦ Н.М. Кижнера
Профессор ОМ ИШНПТ
Профессор НОЦ Н.М. Кижнера

 Верещагин В.И.
 Полисадова Е.Ф.
 Ан В.В.



