



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**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
 неметаллических материалов

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Хасанов Олег Леонидович

Доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
отделение материаловедения Инженерной школы
новых производственных технологий, профессор

Официальные оппоненты:

Перевислов Сергей Николаевич

Доктор технических наук, профессор
ФГУП «Центральный научно-исследовательский
институт конструкционных материалов» имени
И.В. Горынина Национально исследовательского
центра «Курчатовский институт», начальник
лаборатории технической керамики

Климов Александр Сергеевич

Доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Томский государственный
университет систем управления и
радиоэлектроники», лаборатория пучково-
плазменной модификации диэлектриков кафедры
физики, ведущий научный сотрудник

Защита состоится 22 ноября 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 34а, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55, и на сайте <http://dis.tpu.ru>.

Автореферат разослан

«__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24



Кандидат технических наук, доцент
Митина Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

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 материал 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 ($\text{ZrO}_2(10\% \text{Y}_2\text{O}_3)$, YSZ), алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4), прекурсор иттрий-алюминиевого граната, активированного церием ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, YAG:Ce) и оптически прозрачные керамические материалы на их основе.

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 оптически прозрачных материалов из субмикронных и наноразмерных порошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и иттрий-алюминиевого граната.

Научная новизна диссертационной 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 достигнута 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 41,5 % 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 источников 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, алюмомагневая 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 диссертационного 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 Брунауэра, 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 70 % 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.

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 Корее, Бразилии, Черногории, Польше, Таиланде; на 8 международных молодежных и 6 Всероссийских молодежных конференциях в Санкт-Петербурге, Перми, Томске и Владивостоке.

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 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.

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 квартилей.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна работы и её практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Современное состояние теории и практики процессов изготовления оптически прозрачных керамических материалов» обобщены опубликованные сведения о физико-химических свойствах иттрий-стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ и иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, оптически прозрачных керамических материалах на их основе, областях применения этих материалов и технологиях их получения. ОПКМ на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ преимущественно применяется в качестве элементов различных оптических систем, линз фотоаппаратов, инфракрасных окон и преобразователей оптического излучения. ОПКМ на основе $MgAl_2O_4$ преимущественно используются в качестве прозрачных бронезащитных элементов и сцинтилляторов. ОПКМ на основе $Y_3Al_5O_{12}$ применяется в качестве активной среды в твердотельных лазерах или преобразователей оптического излучения.

Рассмотрены современные способы изготовления ОПКМ: прессование с последующим спеканием, горячее и горячее изостатическое прессование, электроимпульсное плазменное спекание. Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе «Характеристика исходных материалов, методы изготовления и исследования, методология работы» представлены характеристики исходных порошковых материалов и методы их характеристики. Описаны методы изготовления ОПКМ на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$ и методики исследования.

В третьей главе «Разработка технологии светопропускающей керамики с использованием традиционных методов консолидации» представлены результаты исследования реологических свойств, характеристики прессуемости и процессов термической консолидации исходных порошковых материалов. Изучено влияние давления прессования и температуры спекания на процессы уплотнения и формирования структуры светопропускающей керамики. Определены технологические режимы прессования, в том числе с применением ультразвукового воздействия, с последующим спеканием, которые позволяют получать технически чистую керамику на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели, иттрий-алюминиевого граната с минимальным количеством примесей, остающимся на уровне чистоты исходного порошка. Относительная плотность полученных материалов является высокой и приемлемой, для изделий технического назначения. Однако для получения оптически прозрачных изделий величина

плотности является не достаточной, что подчеркивает перспективность метода электроимпульсного плазменного спекания для изготовления ОПКМ из исследуемых порошков.

В четвертой главе «Разработка технологии оптически прозрачной керамики с применением электроимпульсного плазменного спекания» представлены основные экспериментальные результаты исследований по электроимпульсному плазменному спеканию ОПКМ на основе $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$.

Электроимпульсное плазменное спекание коммерческого нанопорошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония TZ-10YS проведено при температурах от 1200 °С до 1400 °С под давлением подпрессовки от 80 до 120 МПа и скорости нагрева от 10 °С/мин до 200 °С/мин. Время изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляло 10 минут.

Определяющим фактором формирования совершенной структуры является плотность $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, которая в большей степени зависит от температуры спекания. Для образцов $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ режим 1200 °С/100 МПа не обеспечивает получения прозрачных образцов, поскольку относительная плотность такой керамики не превышает 94,6 %. Наибольшее значение относительной плотности (99,8 %) достигнуто при температуре 1300 °С, при этом влияние давления подпрессовки существенно меньше.

При относительно низких скоростях нагрева (для ЭИПС) и температуре 1200 °С (рисунок 1а), процесс спекания не завершается, размеры зёрен остаются на уровне размеров агломератов исходного порошка, а образцы имеют низкую плотность. При температурах 1250 °С и 1300 °С (рисунок 1б, в) уплотнение протекает более интенсивно, происходит увеличение размеров зёрен, не выходящее за пределы субмикронного диапазона. При температуре 1350 °С (рисунок 1г) интенсивность уплотнения снижается, начинаются процессы локальной коалесценции зёрен. При температуре 1400 °С (рисунок 1д) интенсивность процессов коалесценции увеличивается, происходит значительный рост зерна без дальнейшего уплотнения материала. Средние размеры зёрен в исследуемом диапазоне температур изменяются от 307 нм до 1,766 мкм.

На рисунке 2 представлены спектры светопропускания образцов $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ -керамики, полученной в различных режимах ЭИПС после термического отжига при температуре 700 °С в течение 4 часов.

Такая керамика демонстрирует 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 диапазоне от двухсот пятидесяти до четырёхсот нанометров. 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 негативное влияние на эту характеристику.

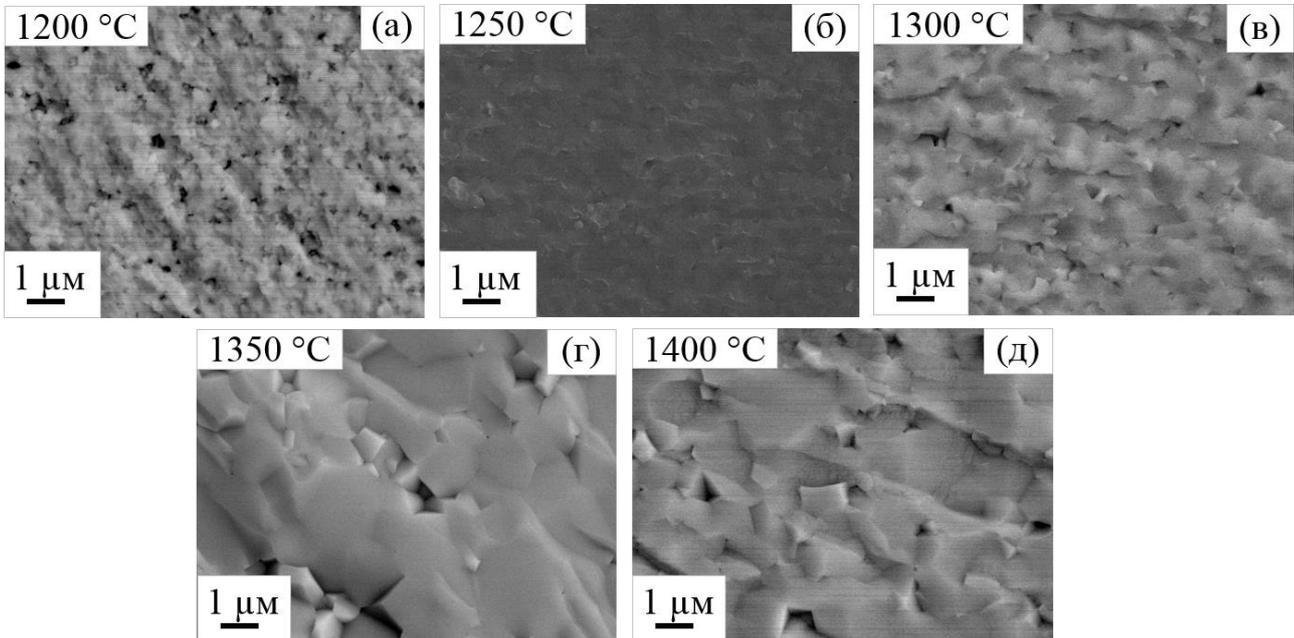


Рисунок 1 – Микрофотографии керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония

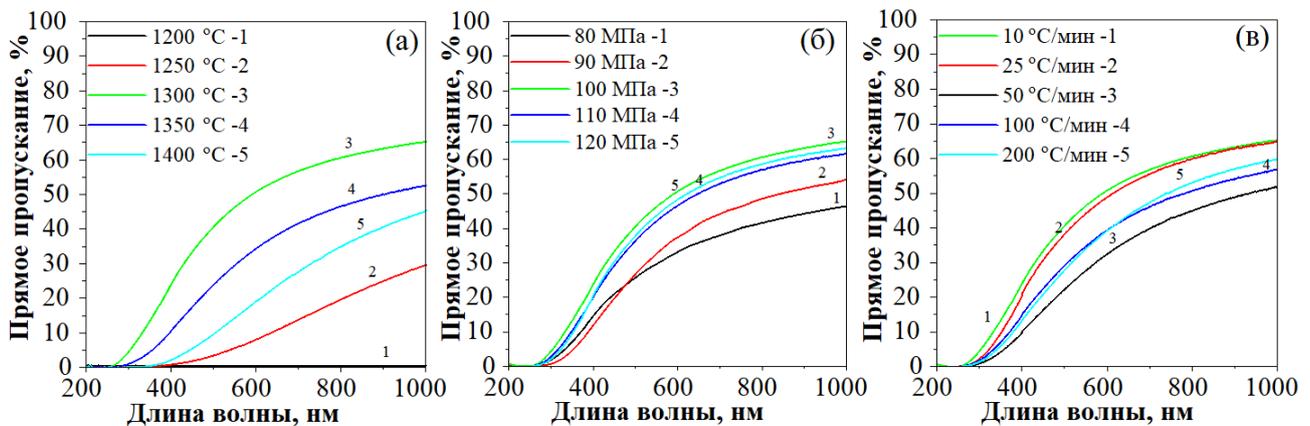


Рисунок 2 - Спектры светопропускания образцов керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания при различных температурах (а); давлениях (б); скоростях нагрева(в); после атмосферного отжига при температуре 700 °С

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

В качестве критериев оптимизации режимов ЭИПС были использованы 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:

$$\mu = \frac{D}{h} \equiv \frac{1}{k \cdot \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) + h_{0,1}} \quad (1)$$

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 (1) на заданной (опорной) длине волны λ_0 . В диссертационной работе в качестве λ_0 для $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ выбрана длина волны 600 нм для возможности корректного сопоставления результатов исследований.

Максимальные значения постоянных коэффициентов аппроксимации характеризуют образцы с лучшими оптическими свойствами, а их произведение ($k \cdot h_{0,1}$) является комплексным параметром оптического качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр пропускания образцов ОПКМ.

Сводная таблица 1 оптических и механических характеристик керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония позволяет сравнить характеристики образцов, полученных при различных режимах.

Таблица 4.4 – Сводная таблица характеристик керамики $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, изготовленной в различных режимах ЭИПС.

Температура, °С	Давление подпрессовки, МПа	Скорость нагрева, °С/мин	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Параметр оптического качества, мм ²
1200	100	10	13,2±0,2	-	-
1250			14,9±0,5	2,44±0,05	0,65
1300			15,5±0,5	2,54±0,05	3,46
1350			15,2±0,4	2,63±0,05	1,38
1400			14,8±0,1	2,65±0,05	0,71
1300			80	15,3±0,7	2,42±0,05
	90		14,9±0,7	2,40±0,05	1,23
	100		15,5±0,5	2,54±0,05	3,46
	110		14,6±0,8	2,43±0,05	2,41
	120		14,9±0,3	2,30±0,05	2,81
	100	10	15,5±0,5	2,54±0,05	3,46
		25	14,8±0,3	2,37±0,05	2,81
		50	15,5±0,4	2,54±0,05	1,15
		100	14,4±0,2	2,38±0,05	1,62
		200	14,9±0,6	2,37±0,05	1,95

Полученные результаты показывают, что существенных изменений механических свойств керамики $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ в зависимости от режимов ЭИПС не наблюдается.

На рисунке 3 представлено сопоставление параметра оптического качества с режимами ЭИПС. Оптимальной для исследуемого материала является температура $1300\text{ }^\circ\text{C}$, что значительно ниже, чем температуры, используемые при горячем прессовании $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ и несколько выше, чем оптимальные температуры, используемые при ЭИПС высокого давления. Несмотря на разницу в значениях температуры, обусловленную применением высоких давлений, полученные результаты хорошо согласуются с публикациями независимых научных групп и подтверждают определяющее влияние температуры ЭИПС спекания на светопропускание $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ керамики.

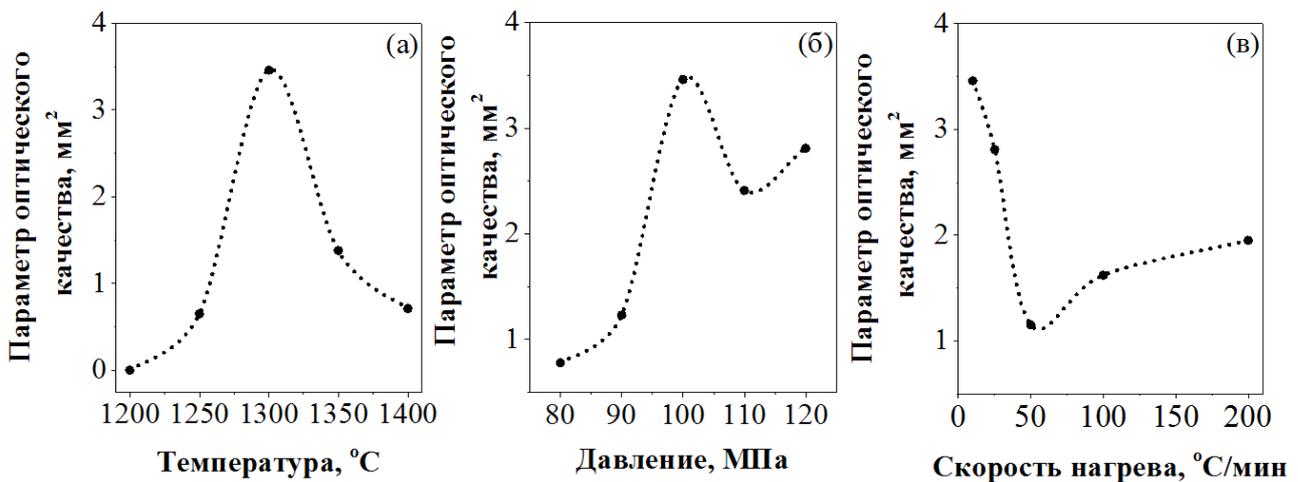


Рисунок 3 - Зависимость параметра оптического качества керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония изготовленной при различных температурах (а), давлении (б) и скоростях нагрева после отжига при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ (в)

Увеличение давления статической подпрессовки с 80 до 120 МПа в процессе ЭИПС оказывает позитивное влияние на оптические свойства керамики и способствует уменьшению остаточной пористости.

Параметр оптического качества ($k \cdot h_{0.1}$) демонстрирует экстремальную зависимость от скорости нагрева (рисунок 3). Максимальное значение $k \cdot h_{0.1}$ наблюдается в области $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Это согласуется с результатами, полученными независимыми научными группами для Э ИПС высокого давления. Образцы, полученные при высокой скорости нагрева ($200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), оказались хрупкими и ломались при сдавливании пальцами.

Проведенный комплекс исследований позволил определить оптимальный режим изготовления прозрачной $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ -керамики на основе нанопорошка TZ-10YS с хорошим сочетанием механических и оптических характеристик, зёрненной структуры и плотности: температура спекания $1300\text{ }^\circ\text{C}$; давление подпрессовки 100 МПа; скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; изотермическая выдержка 10 минут. Данный режим позволяет получить прозрачную керамику $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ с микротвердостью $15,5 \pm 0,5$ ГПа, трещиностойкостью $2,54 \pm 0,05 \cdot \text{м}^{1/2}$ МПа и светопропусканием до 55,8 % при

толщине 1 мм. Относительная плотность спеченных изделий достигает 99,8 %. Средний размер зёрен составляет 530 нм. Образцы, полученные в таком режиме, показали более высокий коэффициент светопропускания по сравнению с прозрачной керамикой $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$, полученной методом ЭИПС независимыми научными группами.

Комплексный параметр оптического качества был успешно применен для количественного описания спектров светопропускания образцов керамики $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ и их сопоставления с микроструктурными и механическими характеристиками. Установлено, что лучшие оптические свойства соответствуют лучшим механическим свойствам керамики $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$.

Термический отжиг (ТО) образцов керамики $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ был проведен на воздухе в диапазоне температур от 700 °С до 1300 °С продолжительностью от 4 до 24 часов.

Светопропускание образцов $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$ -керамики после ТО (рисунок 4) 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 и параметра оптического качества ($6,07\text{ мм}^2$), наблюдается у образца, ТО которого проведен при температуре 800 °С. Левая граница светопропускания смещается в диапазон от двухсот пятидесяти до трёхсот пятидесяти нанометров.

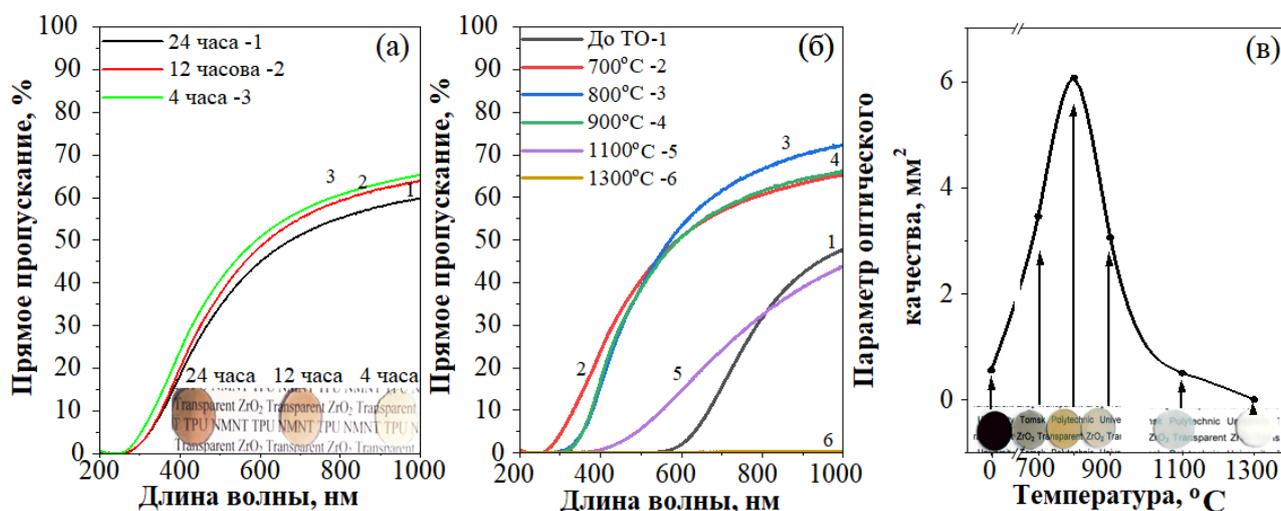


Рисунок 4 – Спектры прямого светопропускания керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, после термического отжига (а) при температуре 700 °С и продолжительности от 4 до 24 часов; (б) при различных температурах в течение 4 часов; (в) зависимость параметра оптического качества от температуры термической обработки

Термический отжиг YSZ-керамики на воздухе при температурах до 900 °С позволяет заполнить образовавшиеся кислородные вакансии и повысить светопропускание керамики $ZrO_2(10\%Y_2O_3)$. ТО при высоких температурах в диапазоне от 900 °С до 1300 °С, по-видимому, приводит к коалесценции кислородных вакансий в нанопоры и понижению светопропускания.

Результаты оценки влияния режимов ТО на механические свойства исследуемой керамики представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Механические характеристики и параметр оптического качества образцов керамики $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ после термического отжига

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

Полученные результаты позволяют выделить две температуры ТО $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ -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 микротвердость и трещиностойкость – при температуре 900 °С. Такой температурный режим позволяет изготовить керамику $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ с хорошим светопропусканием (51 %) без существенного изменения механических свойств материала (микротвердость 15,8±0,6 ГПа, трещиностойкость 2,67±0,05 МПа·м^{1/2}).

Для оценки содержания кислородных вакансий в керамике $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$ была разработана методика оценки величины относительного изменения концентрации наведённых кислородных вакансий при изменении условий получения керамики, основанная на углублённом анализе результатов РФА.

Керамика из коммерческого нанопорошка алюмомагниево-шпинели SC30R изготовлена при температурах от 1300°С до 1500°С под давлением подпрессовки от 52 до 82 МПа и скорости нагрева от 6,5 °С/мин до 50 °С/мин. Время изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляло 10 минут. Технологические режимы, параметр оптического качества, светопропускание и микротвердость образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные характеристики керамики на основе $MgAl_2O_4$

Давление подпрессовки, МПа	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Параметр оптического качества, мм ²	Светопропускание на длине волны 555 нм, %
82	1300	6,5	98,3	17,61	2085,57	57,9
72			98,3	18,25	2318,09	63,7
62			98,1	17,75	2558,50	61,1
52			98,9	18,13	1756,64	53,6
72		6,5	98,1	18,75	1999,39	58,4
		8,7	97,5	17,97	2018,28	58,5
		13	98,3	18,16	2229,89	59,6
		26	98,9	18,52	2954,10	72,6

Образцы, полученные при указанных температурах и скорости 50 °С/мин, оказались светопропускающими.

Наилучший комплекс эксплуатационных характеристик керамики на основе $MgAl_2O_4$ (относительная плотность 98,9 %, светопропускание 72,6 %, микротвердость 18,52 ГПа) достигнут при оптимальном режиме ЭИПС: температура спекания 1300 °С, давление подпрессовки 72 МПа и скорость нагрева 26 °С/мин.

Анализ СЭМ-изображений поверхности скола показал, что керамика $MgAl_2O_4$, изготовленная методом ЭИПС при температуре 1300 °С, давлении подпрессовки 72 МПа и скорости нагрева 26 °С/мин, имеет совершенную зёрненную структуру. Это подтверждается транскристаллитным характером разрушения (рисунок 5). Средний размер зёрен керамики составил 550 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что керамика состоит из стехиометрической алюмомагниево-шпинели.

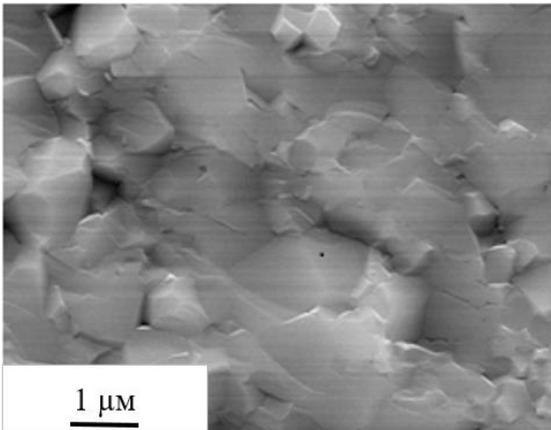


Рисунок 5 - СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики в оптимальном режиме ЭИПС

Проведенный комплекс исследований позволил определить оптимальный режим ЭИПС (температура – 1300 °С; давление подпрессовки – от 72 МПа; скорость нагрева – 26 °С/мин), позволяющий изготавливать высокоплотную (98,9 %) прозрачную керамику $MgAl_2O_4$ с субмикронным размером зерна (550 нм) и высокими эксплуатационными характеристиками (светопропускание 70 % на длине волны 600 нм, микротвердость 18,52 ГПа).

Керамика из микродисперсного порошка прекурсора $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ изготовлена при температурах от 1300 °С до 1600 °С под давлением подпрессовки от 100 МПа и скорости нагрева от 10 °С/мин до 100 °С/мин. Время изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляло от 3 до 10 минут.

ЭИПС при высокой скорости нагрева (50 °С/мин) не привело к достаточному уплотнению керамики. Относительная плотность образцов достигала 96,8 %, что недостаточно для получения качественного прозрачного материала. Однако такая керамика востребована в изделиях технического назначения. Относительная плотность образцов, изготовленных при низких скоростях нагрева (10 °С/мин), достигает 98,8 % от теоретического значения и является достаточной для получения ОПКМ. Прозрачными оказались образцы, полученные при температуре 1600 °С, микротвердость которых составила $15,01 \pm 1,05$ ГПа, а величина светопропускания в видимой области спектра достигает 41,5 %.

Анализ СЭМ-изображений (рисунок 6) показал, что разрушение керамики - интеркристаллитное. Средний размер зёрен составил 5,3 мкм и соответствует размерам частиц исходного порошка. Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы состоят из иттрий-алюминиевого граната кубической модификации. Присутствие фазы оксида церия не обнаружено ввиду его низкой концентрации, меньшей, чем разрешающая способность метода РФА.

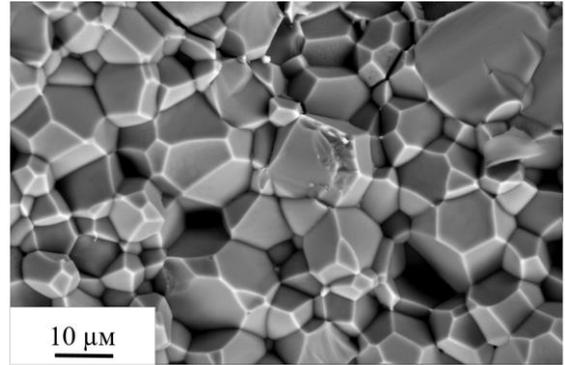


Рисунок 6 - СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики в оптимальном режиме ЭИПС

Проведенный комплекс исследований позволил определить оптимальный режим электроимпульсного плазменного спекания ОПКМ на основе YAG:Ce : температура спекания $1600\text{ }^\circ\text{C}$, давление подпрессовки 100 МПа , изотермическая выдержка на максимальной температуре 15 минут ; скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). Данный режим позволяет получить керамику YAG:Ce с относительной плотностью $98,8\%$, светопропусканием $41,5\%$ и микротвердостью $15\pm 1,05\text{ ГПа}$.

Для исследования влияния активатора люминесценции на микроструктуру, оптические и механические характеристики керамики были использованы порошки оксида европия (Eu_2O_3), оксида церия (CeO_2) и оксида тербия (Tb_4O_7).

На рисунке 7 представлены спектры светопропускания прозрачной керамики на основе $\text{ZrO}_2(10\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ и MgAl_2O_4 , активированной оксидами редкоземельных элементов.

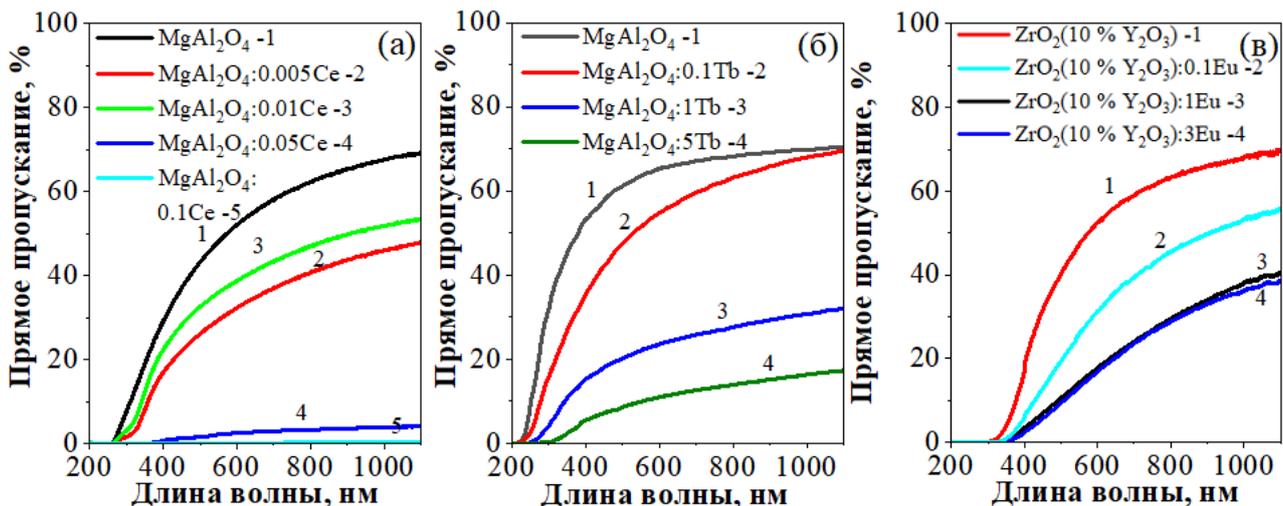


Рисунок 7 - Спектры светопропускания образцов керамики на основе (а) алюмомагниевого шпинели, активированного церием, (б) тербием и (в) иттрий-стабилизированного диоксида циркония, активированного европием.

Светопропускание $\text{ZrO}_2(10\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ -керамики достигает 52% на длине волны 600 нм (рисунок 7а). Светопропусканием образцов 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 % для образцов, содержащих 0,1 мас. % Eu_2O_3 . При этой же концентрации наблюдаются наибольшие значения микротвердости ($15,95 \pm 0,52$ ГПа) и трещиностойкости ($3,36 \pm 0,06$ МПа·м^{1/2}).

Светопропускание MgAl_2O_4 керамики, изготовленной при температуре 1400 °С достигает 52 % на длине волны 600 нм (рисунок 7б). Среди образцов той же серии, активированных CeO_2 максимальное светопропускание (39 % на длине волны 600 нм) демонстрирует образец, содержащий 0,01 мас. % (рисунок 7б). Минимальный уровень светопропускания ($\approx 0,2$ % на длине волны 600 нм) зарегистрирован у образца с содержанием 0,1 мас. % оксида церия. Изменение микротвердости и трещиностойкости образцов серии $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ практически не выходит за пределы доверительного интервала определения этих величин.

Светопропускание образцов MgAl_2O_4 , изготовленных при температуре 1300 °С достигает 65 % на длине волны 600 нм (рисунок 7в). В присутствии оксида тербия светопропускание образцов той же серии изменяется в пределах от 55 до 11 % на длине волны 600 нм; для образцов той же серии в присутствии 0,1 мас. % оксида тербия светопропускание составляет 55 %. Наибольшее светопропускание (≈ 55 %) демонстрирует образец с концентрацией оксида тербия 0,1 мас. %. Механические характеристики образцов с увеличением концентрации оксида тербия с 0 до 5 мас. % изменяются: наблюдается повышение микротвердости с $16,62 \pm 0,46$ до $17,29 \pm 0,34$ ГПа, максимум наблюдается при концентрации 5 мас. %; значение трещиностойкости 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. %.

С позиции практического применения разрабатываемого материала оптимальным сочетанием исследованных свойств обладает образец, содержащий 0,1 мас. % оксида тербия.

В пятой главе «Разработка технологии электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачной керамики с применением коллекторной схемы прессования» представлены основные экспериментальные результаты исследований по совмещению коллекторной схемы прессования и электроимпульсного плазменного спекания для изготовления образцов ОПКМ с повышенным фактором формы. Изложены рекомендации по практическому применению полученных результатов.

Развитие ЭИПС технологии заключается в её адаптации к производству изделий сложной формы, что приводит к необходимости модификации прессовой оснастки, предназначенной для формования таких изделий. Одним из перспективных способов, позволяющих провести промышленную адаптацию ЭИПС, является метод коллекторного прессования (КП).

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. На рисунке 8 представлена пресс-форма с встречно-движущимися частями пассивной формообразующей поверхности (элементы 4 и 4'), спроектированная нами для реализации коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС.

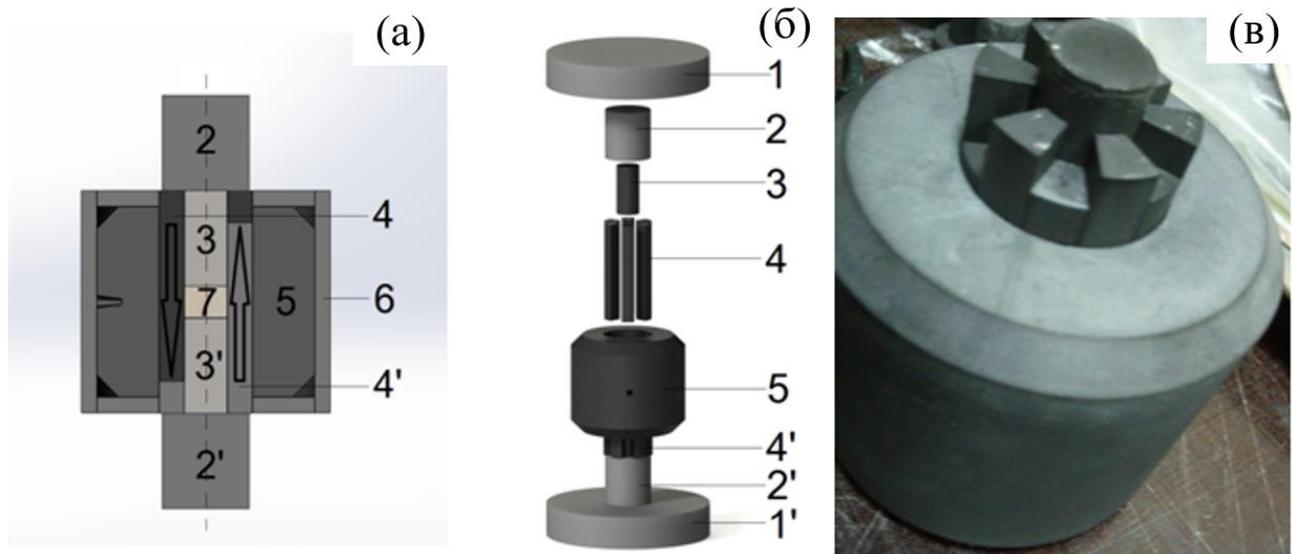


Рисунок 8 – (а) схематическое изображение; (б) внешний вид коллекторной пресс-формы: 1, 1', 2, 2' – графитовые проставки; 3 и 3' – пуансоны; 4 и 4' – составные части формообразующих элементов; 5 – матрица; 6 – графитовая теплоизоляция; 7 – порошок; Стрелками указано направление движения формообразующих элементов; (в) фотография коллекторной пресс-формы используемой в диссертационной работе

Характеристики образцов ОПКМ, изготовленных ЭИПС совмещенным с коллекторной схемой прессования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики образцов оптически прозрачных керамических материалов, изготовленных с применением коллекторной схемы прессования

Образец	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Светопропускание на длине волны 600 нм, %	Оптическая плотность на длине волны 600 нм, см ⁻¹
ZrO ₂ (10% Y ₂ O ₃)	99,1	15,3±0,4	39,3	4,67
ZrO ₂ (10% Y ₂ O ₃) КП	99,1	16,4±0,9	35,1	5,24
MgAl ₂ O ₄	98	16,9±0,8	36,8	1,87
MgAl ₂ O ₄ КП	97,3	17,1±0,8	9,5	5,36
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	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

Показано, что ОПКМ исследуемых составов могут быть успешно изготовлены с применением коллекторной схемы прессования в процессе ЭИПС. Оптические свойства и микротвердость керамики, полученной с применением

КП, сопоставимы или превосходят оптические свойства своих аналогов, полученных в тех же режимах с использованием обычной одноосной схемы прессования, а также имеют меньший размер зерна.

В **заключении** приведены основные итоги диссертационной работы и обозначены перспективы дальнейших исследований.

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, следующие.

- Для нанопорошка иттрий-стабилизированного диоксида циркония TZ-10YS: температура – 1300 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; давление подпрессовки – 100 МПа; оптимальные параметры 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 % (на 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 %.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК и в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science:

1. Polisadova, E.F. Influence of Temperature on the Luminescence Properties of $MgAl_2O_4:Dy^{3+}$ Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering / E.F. Polisadova, V.A. Vaganov, D.T. Valiev, S.A. Stepanov, **V.D. Paygin**, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov // *Physics of the Solid State*. – 2019. – V. 61. - № 1. - P. 1829-1834.

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.

2. **Пайгин, В.Д.** Влияние малых концентраций CeO_2 на свойства прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ / **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.

3. Dvilis, E.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.A. Vaganov, T.R. Alishin, D.V. Dudina // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. V. 60. - № 2. - P. 154-159.

Двилис, Э.С. Закономерности влияния температуры электроимпульсного плазменного спекания на свойства прозрачной YSZ-керамики / Э.С. Двилис, **В.Д. Пайгин**, С.А. Степанов, О.Л. Хасанов, Д.Т. Валиев, Е.Ф. Полисадова, В.А. Ваганов, Т.Р. Алишин, Д.В. Дудина // *Новые огнеупоры*. – 2019. – № 3. - С. 34–39.

4. **Paygin, V.D.**, Stepanov S.A., Valiev D.T., Dvilis E.S., Khasanov O.L., Vaganov V.A., Alishin T.R., Kalashnikov M.P., Iela A.E. Luminescent Yttrium–Aluminum Garnet Ceramics Obtained by Conventional Sintering on Air // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14. № 3-4. - P. 113-117.

Пайгин, В.Д., Степанов С.А., Валиев Д.Т., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Ваганов В.А., Алишин Т.Р., Калашников М.П., Илела А.Э. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // *Российские нанотехнологии*. - 2019. - Т. 14. - № 3-4. - С. 26-31.

5. **Leonov, A.A.** Ceramic composite based on zirconia reinforced by single-walled carbon nanotubes / A.A. Leonov, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, **V.D. Paygin**,

M.P. Kalashnikov, M.S. Petukevich, A.A. Panina // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14. № 3-4. - P. 118-124.

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.

6. 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.

7. Степанов, С.А. Люминесцентные свойства люминофора YAG:Ce, BaF₂ 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.

8. Polisadova, E.F. Pulse Cathodoluminescence of the Impurity Centers in Ceramics Based on the MgAl₂O₄ Spinel / E.F. Polisadova, V.A. Vaganov, S.A. Stepanov, **V.D. Paygin**, O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, D.T. Valiev, R.G. Kalinin // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2018. – V. 85. - № 3. - P.416-421.

Полисадова, Е.Ф., Импульсная катодолуминесценция примесных центров в керамике на основе шпинели MgAl₂O₄ / 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.

9. 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.

10. Иванов, Ю.Ф. Легирование ZrO₂-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. Толкачев // *Известия вузов. Физика*. - 2017 - Т. 60 - №. 10/2. - С. 54-61.

11. **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..

12. **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.

13. Stepanov, S.A. Luminescence performance of yttrium-stabilized zirconia ceramics doped with Eu³⁺ 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.

14. 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.
15. 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.
16. 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. Ilela // *Physica status solidi (b)*. – 2020. – Vol. 257. – №. 8. – C. 1900471.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Dvilis, E. S. The criteria for optimization of spark plasma sintering transparent MgAl_2O_4 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.
21. **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.
22. 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.
23. 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.
24. 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. Paygin**, A.D. Teresov // *Journal of Physics: Conference Series*.

– 2019. – V. 1393. – P. 012106.

25. **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.

Ноу-хау:

1. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., **Пайгин В.Д.** «Технологические режимы изготовления прозрачной люминесцентной керамики на основе нанопорошка кубического диоксида циркония с регулируемыми оптико-люминесцентными и механическими свойствами», зарегистрирован протоколом №3 от 8 ноября 2019 года, номер государственного учета НИОКТР: АААА-А17-117041010232-4.

2. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., **Пайгин В.Д.**, Степанов С.А., Валиев Д.Т., Алишин Т.Р. «Режимы синтеза керамического люминесцентного материала для производства высокоэффективных преобразователей оптического излучения на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия». Номер государственного учета РИД №622011200051-0 от 26.01.2022.

3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., **Пайгин В.Д.**, Алишин Т.Р. «Кинематическая схема прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания для изготовления высокоплотных керамических материалов с повышенным фактором формы». Номер государственного учета РИД №622011100115-0 от 26.01.2022.