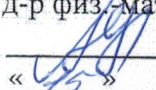


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет
Кафедра прочности и проектирования

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
 А.Ю. Крайнов
« 15 » 06 2020 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

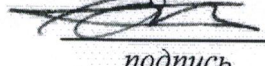
об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы
(диссертации)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $ZrO_2(Mg)-MgO$

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре
направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Буяков Алесь Сергеевич

Научный руководитель
д-р. физ.-мат. наук, профессор
 С.Н. Кульков
подпись
« 15 » 06 2020 г.

Автор работы
аспирант
 А.С. Буяков
подпись

Томск-2020

Работа выполнена на базе
**Национального исследовательского Томского государственного
университета**
и
**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физики прочности и материаловедения Сибирского
отделения**
Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор *Кульков Сергей Николаевич*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований.

Пористые керамики – это особый класс материалов, функциональное назначение которых определяется не только физико-химическими свойствами, но в большей степени морфологией порового пространства. Пористые керамические материалы с ионным и ионно-ковалентным типом химической связи применяются в качестве электро- и теплоизоляторов. Керамические матрицы выступают в роли средств хранения радиационных отходов. Пористые оксиды циркония и алюминия, обладающие высокой химической стойкостью, применяются в качестве материалов для изготовления фильтрационных мембран и носителей катализаторов [1].

Особую роль оксидные керамики играют в области биомедицины в качестве материалов для изготовления дентальных и ортоимплантатов [2]. Биологическая инертность и скомпенсированность химических связей, присущая диоксиду циркония, исключает риск неблагоприятного воздействия на организм со стороны керамического эндопротеза. Тем не менее факт успешного остеозамещения при протезировании костных дефектов определяется не только биохимической, но и структурной и механической совместимостью материала эндопротеза с костной тканью. Рядом исследователей ранее уже было показано, что формирование остеоподобной поровой структуры, идентичной неорганическому костному матриксу, способно придать биоинертному материалу остеоиндуктивные свойства, а интеграция костной ткани в поровый объем имплантата обеспечить надежную механическую связь в системе имплантат-кость [3].

Интерес, в качестве предмета исследований, вызывает пористая керамическая композиционная система на основе оксидов циркония и магния. Диоксид циркония – полиморфный материал, модификация кристаллической решетки которого определяется термодинамическим состоянием системы, испытывая фазовые переходы второго рода при нагреве, или охлаждении [4]. Представленный при нормальных условиях моноклинной модификацией диоксид циркония обладает низкими механическими параметрами, а увеличение объема элементарной ячейки за счет расширения кислородной подрешетки приводит к формированию трещиноватой структуры спеченных изделий из циркониевой керамики. Стабилизация прочных высокотемпературных фаз, обладающих высокой симметрией, возможна при замещении ионов циркония ионами металлов, обладающих меньшей валентностью, что приводит к образованию кислородных вакансий [5].

Для стабилизации высокотемпературных тетрагональной и кубической модификации диоксида циркония при нормальных условиях применяются оксиды иттрия, кальция, магния, алюминия и др. Согласно фазовым диаграммам состояния в зависимости от стабилизирующей добавки для полной стабилизации кубической модификации диоксида циркония зачастую требуется менее 12 мол. % [6]. Частично стабилизированный оксидом иттрия

диоксид циркония нашел широкое применение благодаря способности к проявлению механизма трансформационного упрочнения, заключающегося в локальном тетрагонально-моноклинном фазовом превращении под действием напряжений, например, действующих во фронтальной зоне распространяющейся в керамической матрице трещине, приводящем к диссипации её энергии и высокой вероятности остановки [7]. Тем не менее оксид магния, в качестве стабилизирующего компонента, обладает не меньшим практическим интересом: оксид магния характеризуется низким коэффициентом теплового расширения, благодаря чему находит широкое применение в теплозащитных материалах и конструкциях; ионы магния занимают четвертое место по распространенности в организме, участвуя в различных клеточных и ферментативных реакциях, в том числе в процессах формирования костной ткани.

Степень разработанности темы. Несмотря на исследования керамических композитов $ZrO_2(Mg)$ -MgO, проведенные рядом авторов, в большинстве из них изучалась система с низким содержанием стабилизирующей добавки, в то время как число работ, посвященных изучению влияния состава в широком диапазоне концентрации компонент композиционной системы $ZrO_2(Mg)$ -MgO на структуру и свойства – весьма ограничено [8-11].

Известно, что оксид магния, наряду с некоторыми другими керамическими материалам, способен демонстрировать пластический характер деформационного поведения при повышенных температурах, однако сравнительно недавно было показано, что проявление пластической деформации возможно и при нормальных условиях. Помимо этого, известно, что деформационные диаграммы пористых керамических материалов существенно отличаются от зависимостей напряжения от деформаций беспористых керамик, обладая значительно меньшим пределом прочности, но, в тоже время, способных испытывать большие относительные деформации, приводящие к локальным разрушениям и переносу фрагментов материала в объем пор без катастрофического разрушения и потери общей структурной целостности [13-14].

Не меньшее значение чем свойства отдельных компонент композита при формировании механических параметров материала имеет состав и структура материала. Известно, что зачастую композиционные материалы с бинепрерывной, перколяционной структурой, обладают свойствами, значительно превышающими величину параметров отдельных компонентов системы [15].

Микроструктура керамических композиционных материалов определяется не только структурно-фазовым состоянием исходных компонентов системы, но и параметрами их формования и консолидации. Известно, что увеличение температуры, или длительности спекания керамических материалов, в отсутствии ингибирующих факторов, ведет к росту размера зерна, объемной усадке и снижению межчастичной пористости, однако число исследований изменений морфологии керамических материалов, обладающих

полимодальной поровой структурой в зависимости от длительности высокотемпературного спекания, ограничено.

Результаты изучения изменений тонкой кристаллической и микроструктуры, происходящих в процессе высокотемпературной консолидации позволили бы существенно углубить понимание механизмов управления структурой и свойствами пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ и прогнозирования его деформационного поведения.

В связи с вышесказанным **целью работы** является исследование зависимостей, между тонкой кристаллической, микроструктурой, и механическими параметрами пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ в широком диапазоне концентрации компонентов, подвергнутого высокотемпературному спеканию с различной длительностью изотермической выдержки.

Достижение поставленной цели требует проведения комплекса экспериментальных исследований, включающих получение образцов пористых керамических композиционных материалов $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$; изучение структурной иерархии, от кристаллической, до микроструктуры; исследование механических параметров композитов; исследование микроструктуры поверхности разрушения образцов керамических композитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать формирование тонкой кристаллической и микроструктуры пористого композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ в зависимости от состава и параметров высокотемпературного спекания.
2. Исследовать влияние параметров тонкой кристаллической структуры и микроструктуры на механическую прочность пористого композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$.
3. Исследовать поверхность разрушения пористого композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ с помощью фрактального анализа и определить зависимость фрактальной размерности от структурных и механических параметров.

Научная новизна исследований. В процессе достижения цели диссертационной работы и в рамках решения поставленных задач впервые были получены данные о формировании тонкой кристаллической структуры и микроструктуры пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ в широком диапазоне концентраций компонентов, спеченных при температуре 1600 °С длительности изотермической выдержки от 10 до 600 минут, включающие зависимости изменения параметров кристаллической решетки, величины областей когерентного рассеяния, микроискажений и микронапряжений, действующих в кристаллической структуре кубической модификации ZrO_2 и кристаллической структуре MgO .

Показано, что термодинамически-равновесное состояние стабилизированного 3 мол. % MgO кубического ZrO_2 , спеченного при температуре 1600 °С, достигается при изотермической выдержке более 300 минут.

Показано, что для композиционного керамического материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$, поровая структура которого представлена двумя видами пор, при спекании с изотермической выдержкой при 1600 °С происходит формирование унимодальной поровой структуры, обусловленное одновременной объемной усадкой, приводящей к уменьшению макропор, и коалесценцией микропор. Аппроксимация зависимостей величины пор от длительности спекания и экстраполяции полученных зависимостей говорит о формировании унимодальной поровой структуры при длительности изотермической выдержки более 800 минут.

Выявлено, что при нагружении пористый композит $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ демонстрирует псевдо-пластический характер деформации, а прочность композита в существенной мере определяется формируемой поровой микроструктурой и её переходом от би- к унимодальной. Помимо этого, было обнаружено, что увеличение предела прочности при осевом и радиальном сжатии цилиндрических образцов пористого $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ происходит с увеличением действующих микронапряжений до, порядка, 0,2 МПа, что обусловлено большим модулем упругости MgO, однако дальнейшее увеличение уровня микронапряжений наоборот, приводит к снижению прочности композита, свидетельствующее о начале процесса пластической деформации оксида магния.

Показано, что фрактальная размерность поверхности разрушения пористого керамического композита $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ отражает изменения механических параметров и изменения микроструктуры, соответствующие стадиям твердофазного спекания.

Практическая значимость работы.

Полученный в рамках данной работы комплекс научных результатов послужил основой ряда патентов Российской Федерации на технологию формирования развитой поровой структуры в керамических материалах биомедицинского назначения и создания персонализированных остеозамещающих имплантатов из них.

Знания, полученные в результате проведенной научно-исследовательской работы, позволяют получать пористые керамические композиционные материалы системы $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ с механическими характеристиками и микроструктурой, необходимой для создания фильтрационных мембран, носителей катализаторов, или остеозамещающих материалов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач применен комплекс методов (метод дифракции рентгеновских лучей, метод растровой электронной микроскопии, механические испытания), позволяющий изучать особенности структуры, фазового состава и свойств, пористых композиционных керамических материалов системы $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статических методов обработки данных, анализом литературы, согласованием полученных результатов с данными других авторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Одновременное действие двух механизмов твердофазного спекания – объемной усадки и коалесценции пор обуславливает переход от бимодальной к унимодальной поровой структуре.

2. Переход от псевдо-пластического к упругому характеру деформации керамических композиционных материалов системы $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ обусловлен формированием унимодальной поровой структуры.

3. Изменение характера зависимости типа Холла-Петча обусловлено изменениями микроструктуры керамических композиционных материалов системы $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$, которые отражаются на величине фрактальной размерности.

4. Совокупность научных результатов, полученных в рамках работы, составили основу технологий получения пористых керамических композиционных материалов с управляемой микроструктурой, геометрией и свойствами, защищенные патентами Российской Федерации № 2691207, № 2696533, 2636852 и № 2641683.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на ряде всероссийских и международных, включая зарубежные, конференций:

Международная конференция «Junior Euromat» 2014, 21-25 июля 2014 г., Лозанна, Швейцария; Международная конференция «3rd International conference on competitive materials and technology processes», 6-10 октября 2014 г., Мишкольц, Венгрия; Международная конференция «Физическая мезомеханика многоуровневых систем», 3-5 сентября 2014 г., Томск, Россия; Международная конференция «Falling Walls Lab», 8-9 ноября 2015 г., Берлин, Германия; Международная конференция "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" 21-25 сентября 2015 г., Томск, Россия; Международная конференция «Физика рака: трансдисциплинарные проблемы и клинические применения», 22-25 марта 2016 г., Томск, Россия; Международная конференция «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине», 13-15 октября 2016 г., Томск, Россия; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 19-32 сентября 2016 г., Томск, Россия; Международная конференция «4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes», 3-7 октября 2016 г., Мишкольц, Венгрия; Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики», 16-18 ноября 2016 г., Томск, Россия; Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук», 25-28 апреля 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 9 - 13 октября 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Современные технологии и материалы новых поколений», 9 - 13 октября 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий», 4 - 6 декабря 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Новые оперативные технологии», 28 сентября 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Физика рака: трансдисциплинарные проблемы и клинические применения», 23 - 26 мая 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук», 24-27 апреля 2018 г., Томск, Россия; Всероссийская конференция «Физика твердого тела» 17-20 апреля 2018 г., Томск, Россия; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» 1 - 5 октября 2018 г., Томск, Россия; Международная конференция «5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes», 8-12 октября 2018 г., Мишкольц, Венгрия; Всероссийский научный семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий», 29 - 31 октября 2018 г., Томск, Россия; Международной научно-технической конференции «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения», 26–30 ноября 2018 г., Томск, Россия; Международная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», 22 - 25 мая 2019 г., Томск, Россия; Международный семинар «Biomaterials for cell and drug delivery Workshop»,

17-19 сентября 2019 г., Манчестер, Великобритания; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 1-5 октября 2019 г., Томск, Россия;

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 работы в научных изданиях, индексируемых WoS и Scopus, получено 4 патента.

Личный вклад автора заключается в подготовке и получении материалов исследования, постановке и реализации экспериментов, самостоятельном использовании исследовательских инструментов и приборов. Обработке и интерпретации полученных результатов, согласно приведенным в литературных источниках данным. Представлении результатов проведенных исследований в виде научных публикаций и конференционных докладов.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена степень ее разработанности и сформулированы цель исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвящённых пористым керамическим композиционным материалам на основе ZrO_2 , их применению, получению, формированию кристаллической- и микроструктуры и их влияние на механические параметры.

Во второй главе представлена постановка задачи исследования, описание исследуемых материалов и применяемых методов.

В работе исследованы пористые керамические композиционные материалы, полученные методом холодного одноосного прессования порошковых смесей стабилизированного 3 мол. % оксидом магния диоксида циркония $ZrO_2(MgO)$ и MgO в диапазоне концентраций компонентов от 0 до 100 вес. %, спеченных при температуре 1600 °C с изотермической выдержкой от 10 до 600 минут. В качестве порообразователя в исходные порошковые составы были введены частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена в количестве 50 об. %, удаленные из порошковых компактов с помощью термического отжига в процессе спекания.

Объем порового пространства оценен с помощью метода гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Микроструктура образцов исследована с помощью растровой электронной микроскопии. Средний размер пор и зерен оценен методом случайных секущих по снимкам полированной поверхности шлифов исследуемых образцов.

Для определения фазового состава, параметров кристаллической решетки, среднего размера областей когерентного рассеяния, величины микроискажений

кристаллической решетки и величины микронапряжений выполнен рентгеноструктурный анализ с помощью рентгеновского дифрактометра типа ДРОН. Регистрация дифракционных картин полированной поверхности шлифов исследуемых образцов выполнялась в условиях фильтрованного $\text{Cu K}\alpha$ излучения в угловом диапазоне 2θ 20-80 ° с шагом 0.05 ° и экспозицией 3 с. Средний размер областей когерентного рассеяния и величина микроискажений кристаллической решетки оценены с помощью метода графического построения зависимости Вильямсона-Холла. Микронапряжения, действующие в пределах кристаллитов, оценены как произведение средней величины микроискажений кристаллической решетки, рассчитанные с учетом отношения интегральной интенсивности рефлексов соответствующих фаз на рентгенограммах, на теоретический модуль упругости соответствующей фазы.

В качестве механических характеристик керамических композитов оценен предел прочности при осевом сжатии и предел прочности при разрыве цилиндрических образцов по методу радиального сжатия (ГОСТ 26529-85). Сжатие образцов осуществлялось с помощью универсальной испытательной машины Devotrans GP с постоянной скоростью сжатия $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Исследование фрактальной размерности и шероховатости поверхности разрушения пористых керамических материалов системы $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ реализовано методом анализа цифровых изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа.

Третья глава посвящена исследованию микро- и кристаллической структуры пористых керамических композиционных материалов $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ после спекания.

Измерение объемной усадки после спекания показало, что $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ демонстрирует склонность к существенно большему уплотнению, рисунок 1. Так, спекание в течение 10 минут привело к объемной усадке образцов из $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ на $64,1 \pm 2 \%$, а спекание в аналогичных условиях компакта из MgO дало объемную усадку последнего в размере $45 \pm 3 \%$. Продолжение спекания $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ привело к его дальнейшей усадке в среднем на, порядка, 6 %, однако по мере увеличения содержания MgO в составе возрастание длительности изотермической выдержки более 60 минут приводило к менее заметному увеличению объемной усадки. Так, разница между средней величиной объемной усадки MgO , спеченного с изотермической выдержкой в течение 60 минут, и спеченного с выдержкой в течение 600 минут составляет менее 1 %.

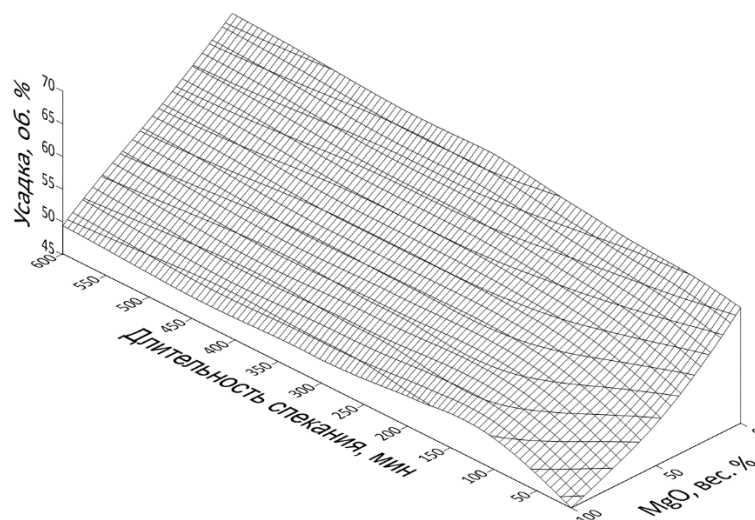
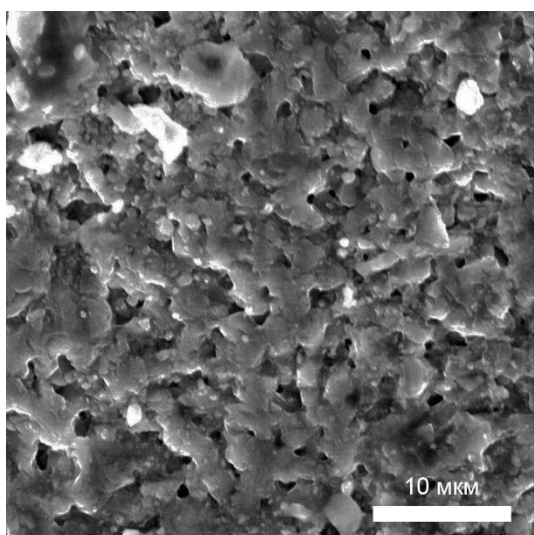


Рисунок 1. Зависимость объемной усадки от состава и параметров спекания пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ -MgO.

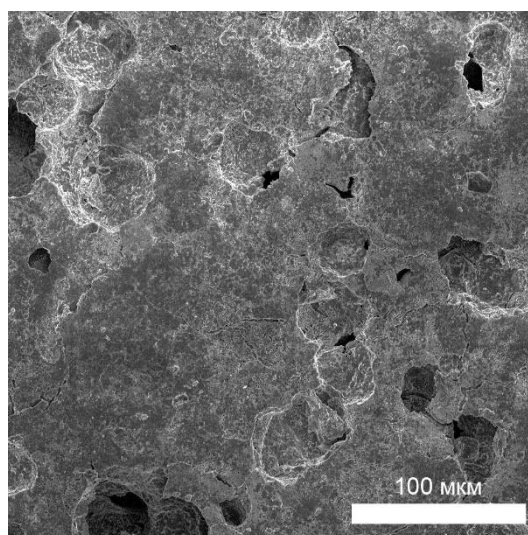
Известно, что порошок $ZrO_2(MgO)$, полученный методом осаждения растворов солей в холодной плазме, обладает большей склонностью к объемной усадке при спекании. Известно, что нанокристаллические порошковые материалы обладают меньшей энергией активации спекания, инициируемого при более низких температурах, по сравнению с микрокристаллическими аналогами. Менее активная объемная усадка MgO, обнаруженная в настоящей работе, объясняется гранулометрической структурой порошка: используемый в исследовании оксид магния получен методом оксидирования и представлен плотными частицами нерегулярной формы, средний размер которых превышает 30 мкм, обладающих меньшей склонностью к объемной усадке при спекании, чем пустотелые сферы $ZrO_2(MgO)$.

Измерение объема порового пространства с помощью гидростатического взвешивания керамических образцов показало, что средняя пористость составляет порядка 50 %, что соответствует объему введенного в исходный порошковый состав порообразователя. Исследование поровой структуры с помощью растровой электронной микроскопии показало, что распределение пор по размерам имеет два максимума: микропоры и поровые каналы, со средним размером не превышающим 6 мкм, и макропорами, размер которых достигает 60 мкм, рисунок 2. Формирование микропор обусловлено наличием пустот между частицами в порошковых компактах. Макропоры – унаследовали морфологию порообразующих частиц СВМПЭ, и имеют форму, близкую к сферической.

В отличие от микропор, морфология которых определяется гранулометрическими характеристиками и склонностью к уплотнению при спекании матричной фазы, макропоры, образуемые за счет введения органических порообразующих частиц, удаляемых путем пиролиза, менее чувствительны к структурно-фазовому состоянию и индивидуальных характеристик материалов, формирующих окружающую поры керамическую матрицу.



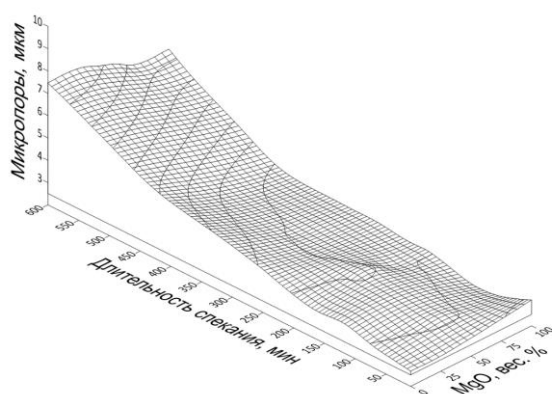
(а)



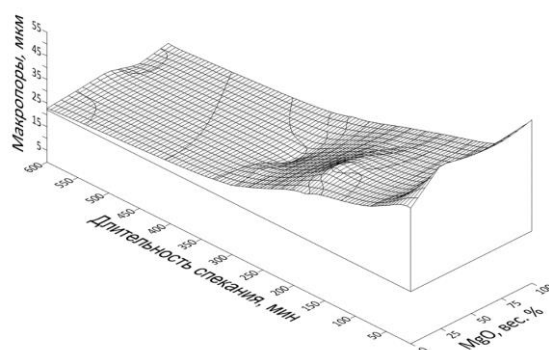
(б)

Рисунок 2. (а) Микропоры в керамическом образце $ZrO_2(MgO)$, спеченного в течение 10 мин.; (б) Макропоры в керамическом образце $ZrO_2(MgO)$, спеченного в течение 10 мин.

На рисунке 3 представлена динамика среднего размера микро- и макропор в зависимости от состава и длительности изотермической выдержки при спекании. Из зависимостей видно, что наибольшее влияние состав оказывает на среднюю величину микропор при низкой продолжительности изотермической выдержки. Размер макропор, в свою очередь, является инвариантным относительно состава. Увеличение длительности выдержки ведет к увеличению среднего размера микропор, и уменьшению макропор, при чем наиболее заметное снижение размера макропор происходит при спекании с длительностью изотермической выдержки до 300 минут.



(а)



(б)

Рисунок 3. Зависимость величины микропор (а) и макропор (б) от состава и параметров спекания композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

Поскольку изменение состава не оказывает существенного влияния на величину пор, то можно построить график зависимости усредненного размера

микро- и макропор для всех составов от длительности спекания, рисунок 4. Экстраполяция этих зависимостей говорит о стремлении системы к установлению унимодальной поровой структуры при длительности изотермической выдержки более 800 минут.

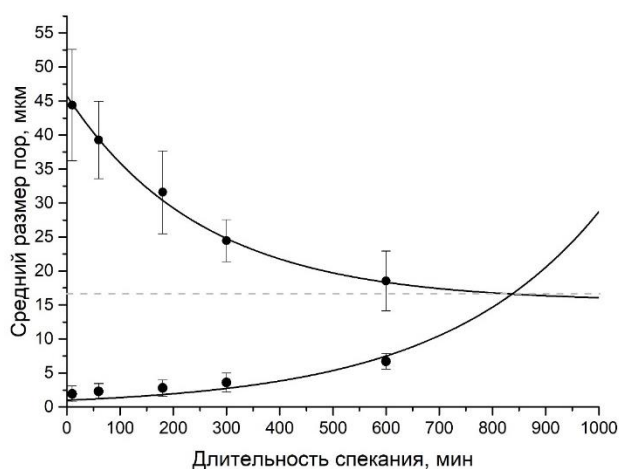


Рисунок 4. Зависимость средней величины микро- и макропор от состава и параметров спекания композиционных материалов $ZrO_2(Mg)-MgO$.

Зависимость среднего размера зерна от состава и длительности изотермической выдержки при спекании представлена на рисунке 5. Увеличение содержания MgO в составе композита приводит к росту среднего размера зерен, однако существует локальный минимум при содержании MgO 25 вес. %, что может быть обусловлено наличием предела растворимости оксида магния при образовании твердого раствора $ZrO_2(Mg)-MgO$, составляющего, согласно фазовой диаграмме состояния, менее 20 мол. %, и формирование MgO в виде самостоятельной фазы в структуре композита.

Увеличение продолжительности спекания так же провоцирует рост среднего размера зерна, причем наибольшая интенсивность наблюдается при длительности изотермической выдержки при спекании от 180 до 300 минут.

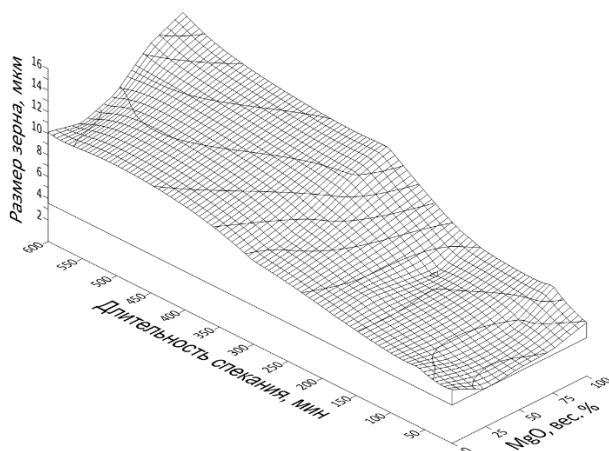


Рисунок 5. Зависимость величины зерна от состава и параметров спекания композиционных материалов $ZrO_2(Mg)-MgO$.

Рентгеноструктурный анализ полированных поверхностей керамических образцов, спеченных с изотермической выдержкой при 1600 °С в течение 10, 60 и 180 минут показал, что образцы из порошка ZrO_2 (MgO) представлены исключительной кубической модификацией диоксида циркония. Несмотря на то, что концентрация MgO в исходном порошке ZrO_2 (MgO) составляла 3 мол. % и является недостаточной, для стабилизации кубической модификации ZrO_2 , данный порошок был получен методом плазмохимического синтеза, характеризующийся высокой температурой процесса и высокой скоростью охлаждения конечных продуктов реакции, обеспечивающих стабилизацию высокотемпературных модификаций диоксида циркония.

Увеличение продолжительности спекания ведет к увеличению средней величины областей когерентного рассеяния (ОКР). На зависимостях размера ОКР от длительности изотермической выдержки, как для кубической модификации ZrO_2 , так и для MgO видно, что максимум достигается при спекании с выдержкой в течение 300 минут. Продолжение длительности спекания при максимальной температуре до 600 минут не ведет к заметному увеличению ОКР.

Одновременно с увеличением ОКР происходит снижение величины микроискажений кристаллической решетки, как кубической модификации ZrO_2 , так и MgO . При чем по достижении длительности изотермической выдержки 300 минут уменьшение величины микроискажений кристаллической решетки замедляется, согласно снижению темпов роста ОКР, рисунок 6.

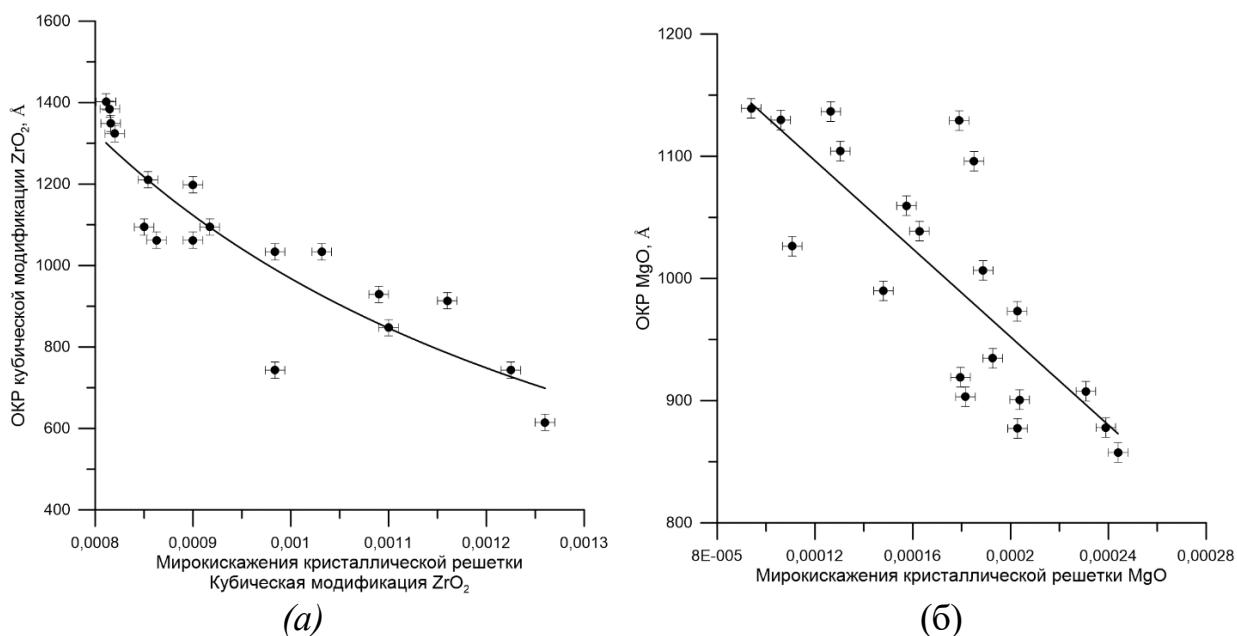


Рисунок 6. Зависимость величины ОКР от микроискажений кристаллической решетки кубической модификации (а) ZrO_2 и (б) MgO .

На рисунке 7 представлена зависимость величины напряжений второго рода, оцененных как произведение модуля упругости соответствующей фазы на усредненную величину микродеформации кристаллической решетки, от состава исследуемых керамических образцов. Средняя микродеформация

кристаллической решетки рассчитывалась с учетом объемной доли фаз, оцененной по интегральной интенсивности рефлексов на рентгенограммах. Из представленной зависимости видно, что увеличение содержания MgO в составе керамик приводит к снижению общей величины микронапряжений, действующих в кристаллитах.

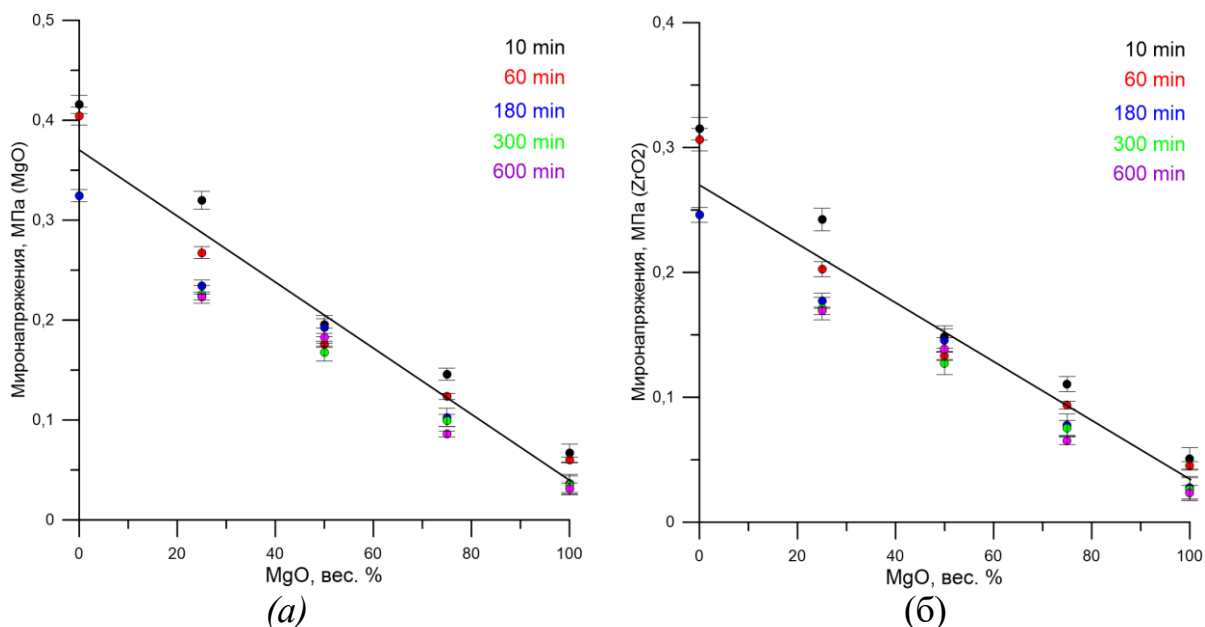


Рисунок 7. Зависимость величины микронапряжений кубической модификации (б) ZrO₂ и (а) MgO от состава и параметров спекания.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния микроструктуры и тонкой кристаллической структуры на деформационное поведение и механические свойства пористой керамики ZrO₂(Mg)-MgO.

В качестве характеристик механических параметров пористого композита ZrO₂(MgO)-MgO в данной работе оценены предел прочности при одноосном сжатии керамических цилиндров и предел прочности поперечном сжатии керамических цилиндров, разрушение образцов при котором происходит за счет возникновения растягивающих напряжений.

На рисунке 8 представлены зависимости предела прочности от состава исследуемых керамик и длительности изотермической выдержки при спекании. Из зависимостей видно, что увеличение длительности изотермической выдержки от 10 до 180 минут приводит к увеличению прочности при радиальном сжатии. Кроме того, возрастание прочности наблюдается и при увеличении содержания MgO в составе исследуемых керамик до 50 вес. %. Так, максимальная прочность при радиальном сжатии исследуемых пористых керамик достигается при длительности изотермической выдержки 180 минут и содержании MgO 50 вес. %. Дальнейшее увеличение содержания MgO приводит к снижению прочности керамик.

При длительности изотермической выдержки при спекании 300 и 600 минут наблюдается снижение прочности при радиальном сжатии, при чем для составов с содержанием MgO менее 50 вес. % прочность спеченных

керамических материалов принимает значения ниже, чем прочность керамик, спеченных с длительностью изотермической выдержки 10 минут. Данная зависимость, по-видимому, обусловлена ростом среднего размера зерна, интенсивность которого для отдельных составов увеличивается при длительности изотермической выдержки более 300 минут. Согласно соотношению Холла-Петча увеличение среднего размера зерна приводит к снижению прочности.

Спеченный с длительностью изотермической выдержки в течение 300 и 600 минут $ZrO_2(MgO)$ обладает существенно меньшей прочностью, чем другие керамические материалы, полученные при данных параметрах спекания. На рентгенограммах, полученных при анализе данных образцов видны рефлексы, соответствующие моноклинной модификации ZrO_2 , при чем если при спекании с длительностью изотермической выдержки 300 минут объем моноклинной фазы составляет 64,1 %, то при спекании с выдержкой 600 минут доля моноклинной модификации увеличивается до 76,7 %, что свидетельствует о недостаточности концентрации стабилизирующего компонента в керамике при данном размере кристаллитов.

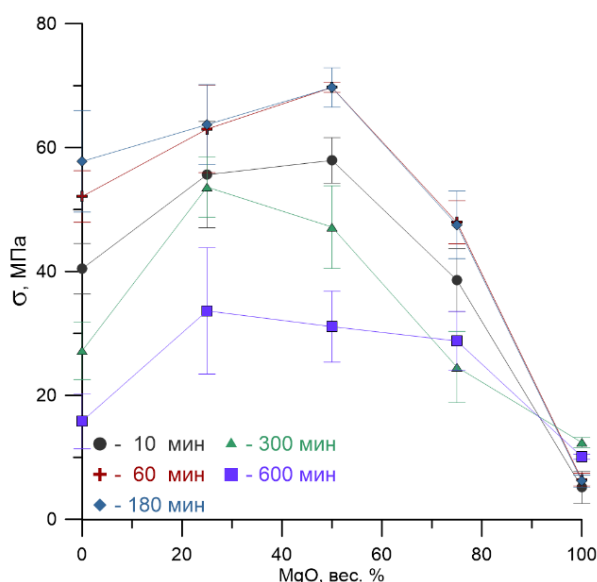


Рисунок 8. Зависимость предела прочности при сжатии пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO от состава и параметров спекания.

Определение предела прочности исследуемых пористых керамик при осевом сжатии керамических цилиндров демонстрировало схожие зависимости прочности от состава и длительности изотермической выдержки с пределом прочности, определенным с помощью метода радиального сжатия цилиндрических образцов: увеличение предела прочности наблюдалось с увеличением длительности изотермической выдержки до 180 минут, в то время как дальнейшее спекание с изотермической выдержкой более 180 минут приводило к снижению прочности, рисунок 9.

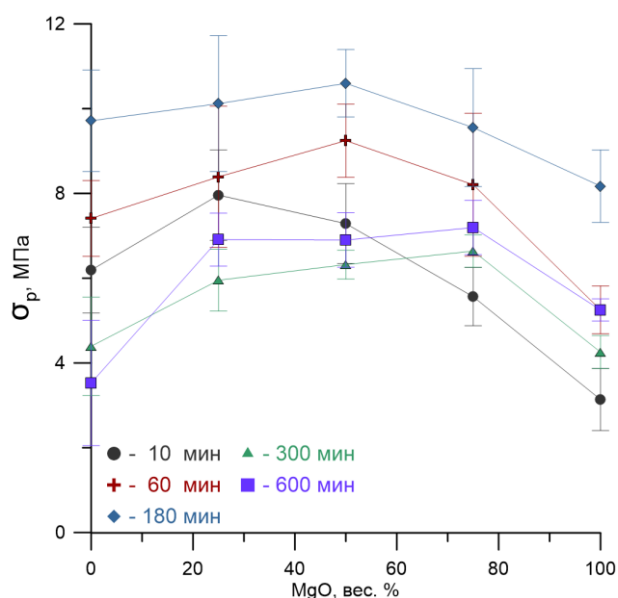


Рисунок 9. Зависимость предела прочности при радиальном сжатии пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ -MgO от состава и параметров спекания.

Аналогично зависимости предела прочности от состава, определенной методом радиального сжатия, прочность при осевом сжатии увеличивается при увеличении содержания MgO в составе исследуемых керамик до 50 вес. %. Дальнейшее увеличение содержания MgO в составе приводило к снижению прочности при сжатии.

Построение диаграммы в координатах предел прочности – размер зерна имеет вид соотношения типа Холла-Петча, рисунок 10. По аналогии с соотношением Холла-Петча, данная зависимость имеет критический размер зерна, составляющий порядка 6.25 мкм, при превышении которого предел прочности начинает снижаться.

При аппроксимации изменения предела прочности при осевом и радиальном сжатии керамических цилиндров от размера зерна с помощью линейной функции коэффициенты составляют $0.23 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$ и $0.029 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$ соответственно. Данная величина коэффициентов соотношения Холла-Петча соответствует пластично-деформируемым материалам, из чего можно сделать вывод о псевдо-пластичном деформационном поведении пористого керамического композита.

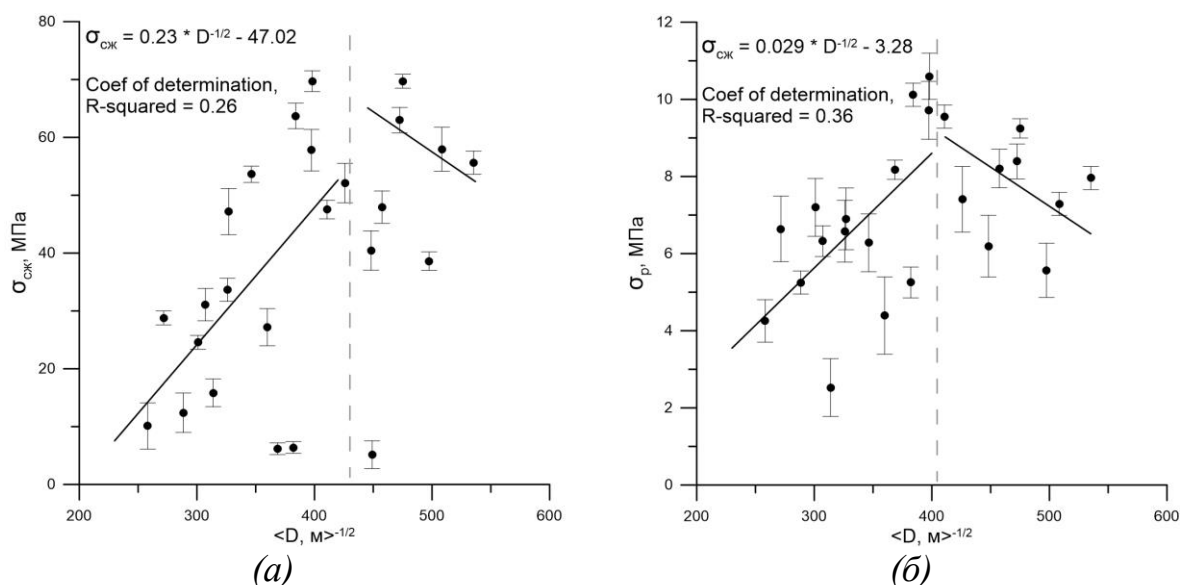


Рисунок 10. (а) Зависимость предела прочности при сжатии от среднего размера зерна; (б) Зависимость предела прочности при радиальном сжатии от среднего размера зерна пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

Зависимости предела прочности при осевом и радиальном сжатии керамических цилиндров от среднего размера областей когерентного рассеяния MgO имеют схожий характер, а коэффициенты линейной аппроксимации единого порядка с коэффициентами линейной аппроксимации зависимостей предела прочности от среднего размера зерна, рисунок 11.

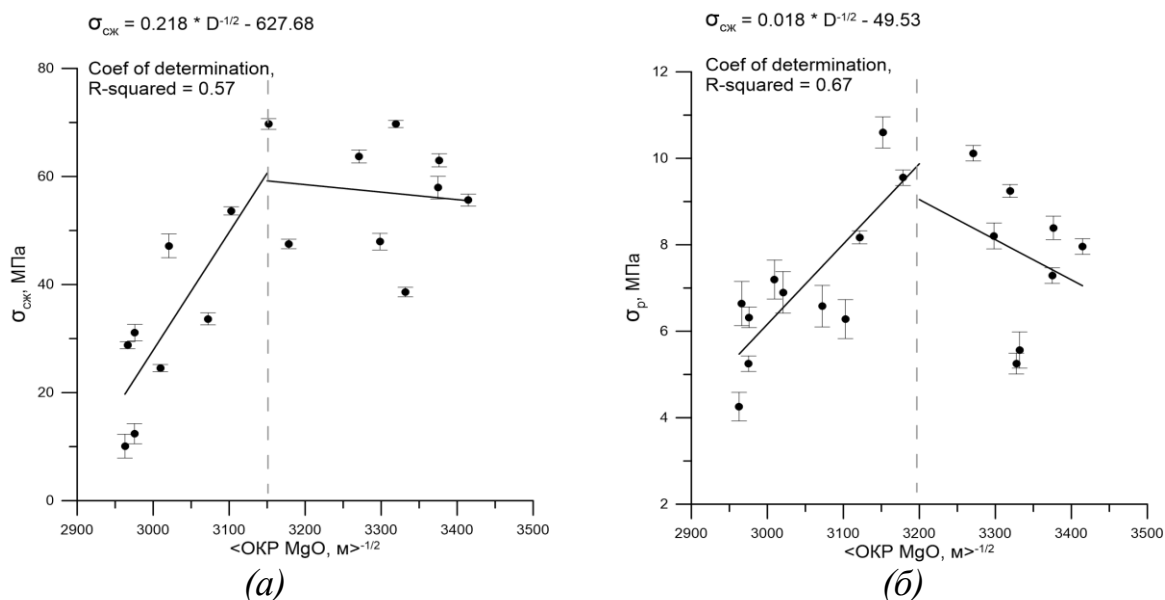


Рисунок 11. (а) Зависимость предела прочности при сжатии от величины ОКР MgO ; (б) Зависимость предела прочности при радиальном сжатии от величины ОКР MgO пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

Коэффициенты линейной аппроксимации зависимостей предела прочности при осевом и радиальном сжатии керамических цилиндров от среднего размера областей когерентного рассеяния кубической модификации ZrO_2 представляют собой величины на порядок ниже соответствующих зависимостям прочности от величины областей когерентного рассеяния MgO , рисунок 12.

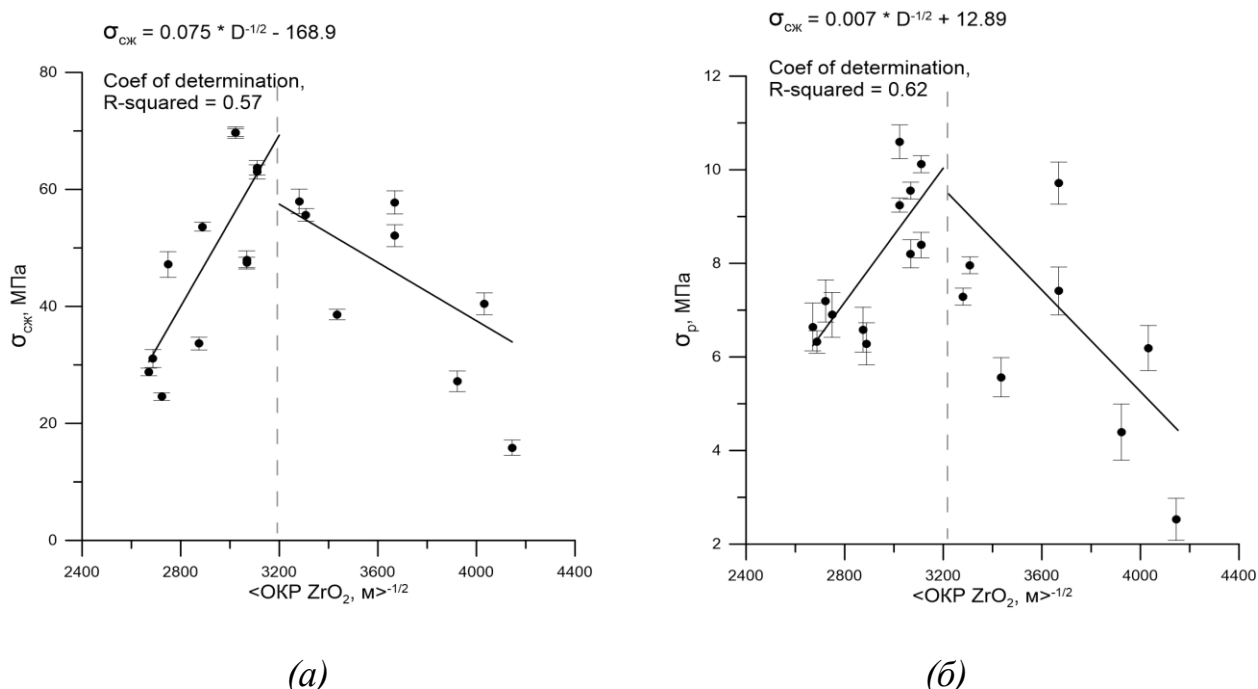


Рисунок 12. (а) Зависимость предела прочности при сжатии от величины ОКР ZrO_2 ; (б) Зависимость предела прочности при радиальном сжатии от величины ОКР ZrO_2 пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

Следует отметить, что изменение характера зависимости прочности от средней величины областей когерентного рассеяния происходит в диапазоне размеров ОКР 90 нм – 100 нм, как для ZrO_2 , так и для MgO , достигаемые при спекании с длительностью изотермической выдержки более 300 минут. По-видимому нехарактерные для хрупких материалов коэффициенты линейной аппроксимации зависимости типа Холла-Петча обусловлены развитой бимодальной поровой структурой.

Зависимость предела прочности исследуемых пористых керамических композитов от действующих микронапряжений может быть разделена на две линейных области: возрастание предела прочности с ростом микронапряжений до достижения некоторого критического значения последних и снижение предела прочности при дальнейшем росте микронапряжений, рисунок 13.

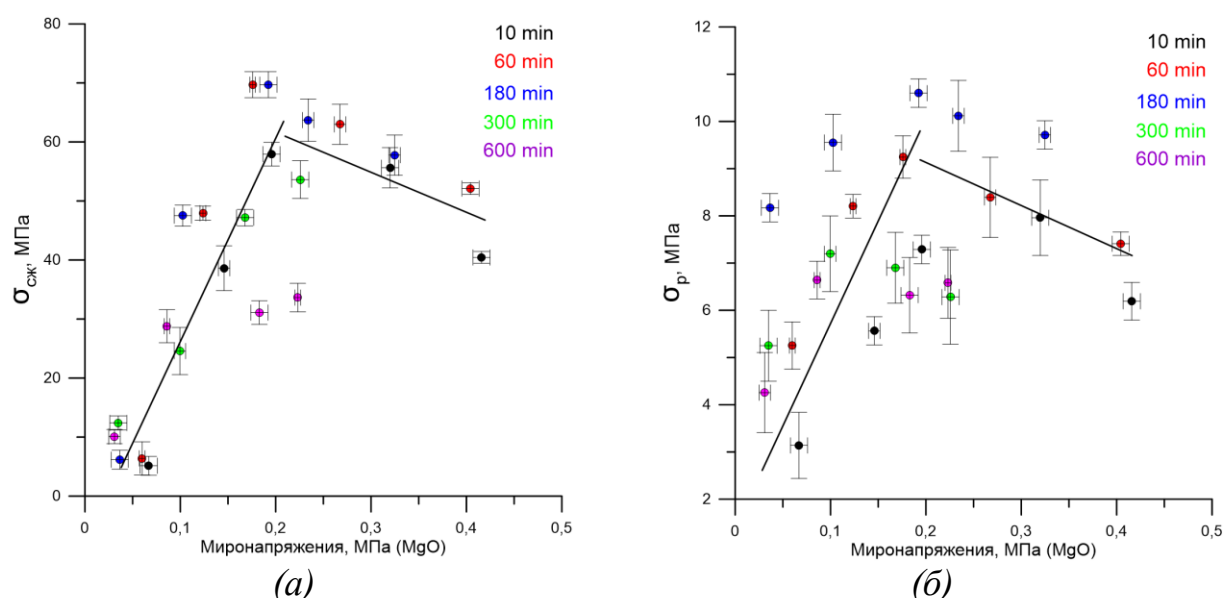


Рисунок 13. (а) Зависимость предела прочности при сжатии от величины микронапряжений MgO ; (б) зависимость предела прочности при радиальном сжатии от величины микронапряжений MgO пористых керамических композиционных материалов $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$.

Измеренная с помощью рентгеноструктурного анализа микродеформация кристаллической решетки, по которой произведена оценка действующих микронапряжений, является упругой. По-видимому, рост микронапряжений с увеличением прочности в большей степени определяется оксидом магния, обладающим более высоким модулем упругости, когда как изменение наклона зависимости прочности от величины микронапряжений может свидетельствовать об инициации процесса пластической деформации MgO .

В пятой главе приведены результаты исследования величины фрактальной размерности поверхности разрушения пористого композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$.

На рисунке 14 представлена зависимость индекса шероховатости RI поверхности разрушения керамик от состава и длительности изотермической выдержки. Видно, что увеличение длительности изотермической выдержки при спекании от 10 до 300 минут приводит к росту шероховатости поверхности разрушения керамики RI от 2.55 до 2.95. Дальнейшее спекание приводит к снижению шероховатости до 2.68.

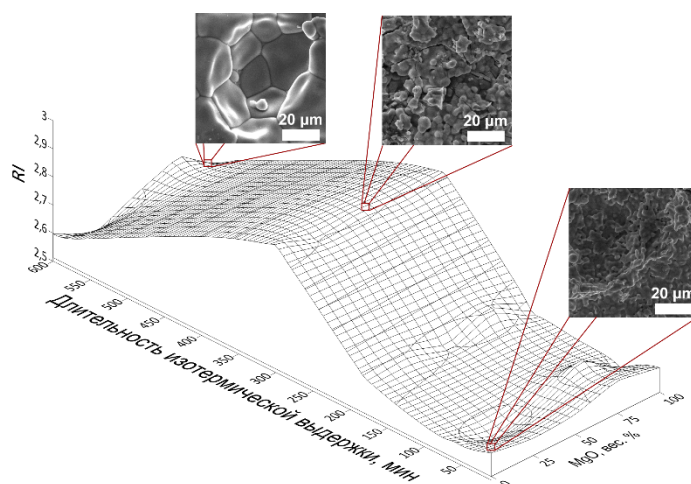


Рисунок 14. Зависимость индекса шероховатости от состава и параметров спекания пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

На рисунке 15 представлена зависимость фрактальной размерности D от состава и длительности спекания. При выдержке до 180 минут происходит увеличение фрактальной размерности, дальнейшее спекание с выдержкой до 300 минут приводит к снижению D без существенных изменений при последующем спекании. На изображениях поверхности разрушения на рис. 14 видно, что увеличение содержания MgO приводит к появлению большего количества микроструктурных элементов в виде трещин и фрагментов зерен, что, в свою очередь, отражается на фрактальной размерности, приводя к её увеличению, с ростом содержания MgO в составе.

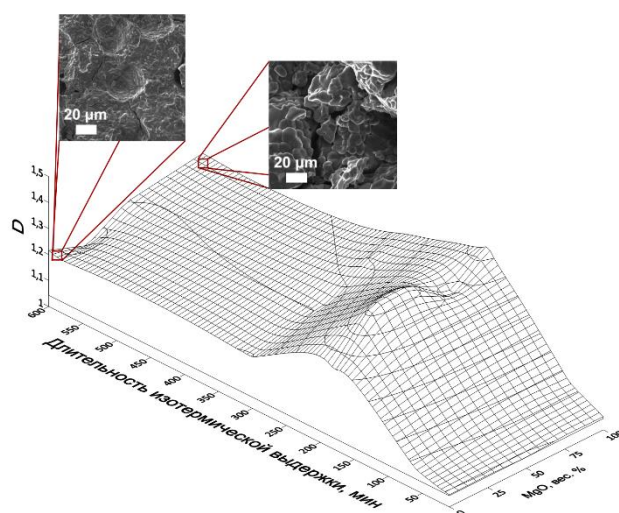


Рисунок 15. Зависимость фрактальной размерности от состава и параметров спекания пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

Зависимость фрактальной размерности от длительности спекания отражает стадии твердофазного спекания, однако изменение характера этой зависимости с увеличения на снижение фрактальной размерности происходит при 180 минутах спекания, в отличие от шероховатости, которая продолжает увеличиваться вплоть до 300 минут спекания. В то время как шероховатость

уменьшается при спекании более 300 минут, фрактальная размерность принимает постоянное значение и перестает изменяться. Фрактальная размерность оценивается при различной кратности увеличения, в отличие от шероховатости, и следовательно является характеристикой более чувствительной к микроструктуре поверхности.

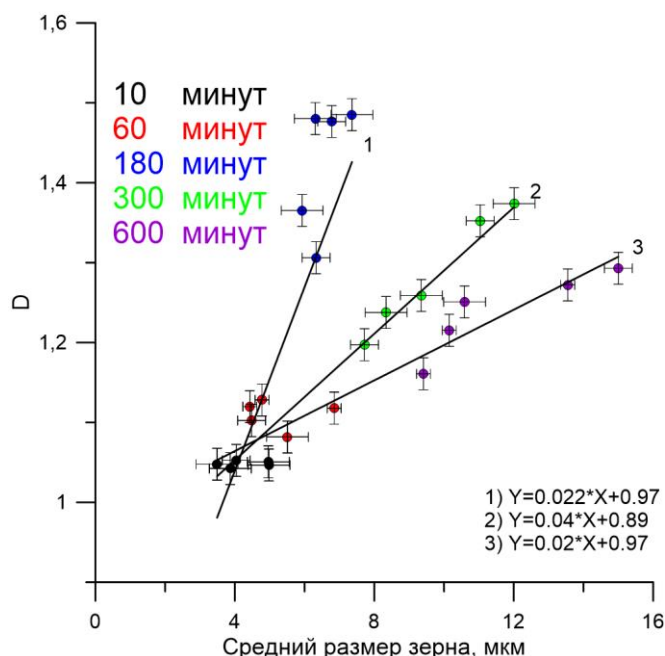


Рисунок 16. Зависимость фрактальной размерности от среднего размера зерна пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)-MgO$.

На зависимости величины фрактальной размерности от среднего размера зерна прослеживаются тенденции, при которых увеличение длительности изотермической выдержки при спекании приводит к изменению наклона аппроксимирующей линии, и, соответственно, снижению скорости увеличения фрактальной размерности, рисунок 16. Минимальная величина фрактальной размерности соответствует поверхности разрушения пористых керамических композитов $ZrO_2(Mg)-MgO$, спеченных при длительности изотермической выдержки 10 и 60 минут, соответствующей начальной стадии твердофазового спекания, при которой формируются межчастичные контакты в виде шеек. Дальнейшее спекание с длительностью изотермической выдержки до 300 минут сопряжено с наиболее активным ростом зерна, интенсивность которого существенно снижается при длительности изотермической выдержки в промежутке от 300 до 600 минут.

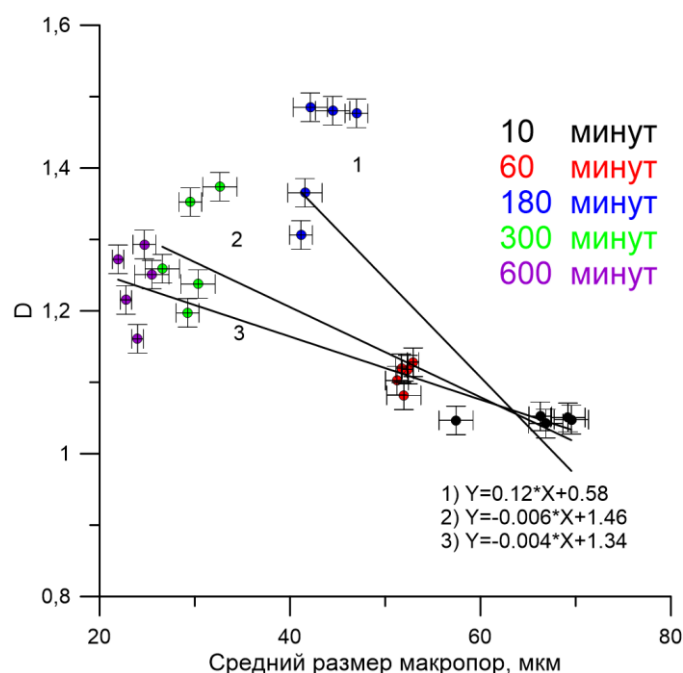


Рисунок 17. Зависимость фрактальной размерности от среднего размера макропор пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO .

На зависимости величины фрактальной размерности от среднего размера макропор так же могут быть выделены три отдельных тенденции, при которых наибольшая фрактальная размерность достигается при спекании с изотермической выдержкой до 180 минут, и снижение скорости увеличения фрактальной размерности при дальнейшем спекании, рисунок 17. При спекании с длительностью изотермической выдержки до 180 минут происходит интенсификация объемная усадка, приводящая к снижению средней величины макропор.

Поскольку из зависимости средней величины микро- и макропор от длительности изотермической выдержки при спекании исследуемых керамических материалов видно, что при длительном спекании система стремится к приближению размеров микро- и макропор и установлению унимодальной пористости возможно проанализировать влияние отношения размеров макро- и микропор, на величину фрактальной размерности, рисунок 18. Максимум фрактальной размерности наблюдается при отношении размеров пор, равному 12.5, соответствующему 180 минутам спекания, что свидетельствует о формировании максимально развитой поверхности достигается при переходе от первой ко второй стадии твердофазного спекания.

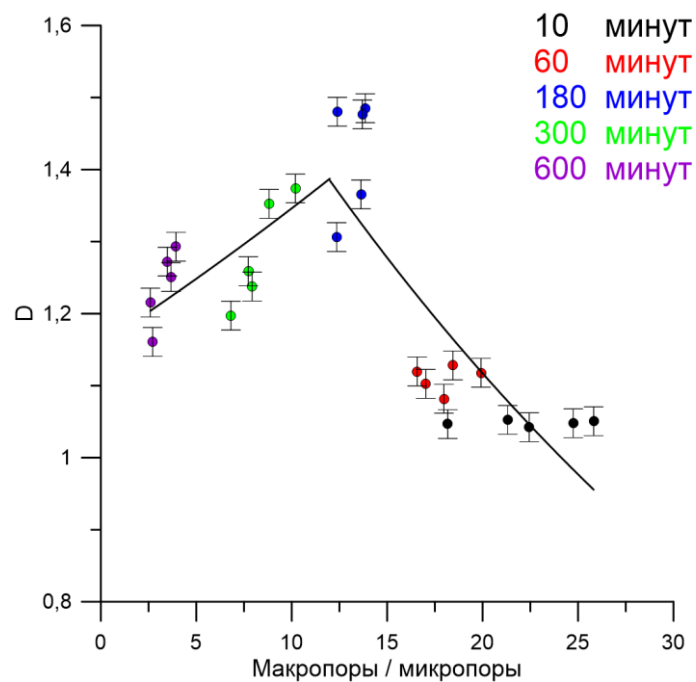


Рисунок 18. Зависимость фрактальной размерности от величины отношения среднего размера макро- и микропор пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)-MgO$.

При дальнейшем спекании происходит активный рост зерен и коалесценция микропор, приводящая к их увеличению. Совокупность этих процессов приводит к увеличению «развитости» поверхности и, соответственно, фрактальной размерности, по сравнению с керамиками, спеченными при длительности изотермической выдержки до 60 минут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного комплексного научного исследования формирования структуры и механических параметров пористого композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ позволили установить условия трансформации бимодальной поровой структуры в унимодальную в процессе спекания. Выявлены параметры перехода деформационного поведения композиционного материала от псевдо-пластического к упругому. Установлены условия формирования наиболее развитой поверхности разрушения композита, выраженной в виде максимальной величины фрактальной размерности. Совокупность научных результатов, полученных в рамках работы, составили основу технологий получения пористых керамических композиционных материалов с управляемой микроструктурой, геометрией и свойствами, защищенные патентами Российской Федерации № 2691207, № 2696533, № 2636852 и № 2641683.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что спекание пористого керамики на основе стабилизированного 3 мол. % оксида магния диоксида циркония при температуре 1600 °C с изотермической выдержкой более 300 минут приводит к установлению термодинамически-равновесного состояния ZrO_2 в моноклинной модификации.
2. Спекание пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ с при температуре 1600 °C приводит к переходу бимодальной поровой структуры к унимодальной, обусловленному одновременным действием двух механизмов спекания – объемной усадки макропор и коалесценции микропор. Экстраполяция полученных зависимостей говорит о том, что завершение структурного превращения следует ожидать при длительности изотермической выдержки более 800 минут.
3. Величина областей когерентного рассеяния фаз кубической модификации ZrO_2 и MgO увеличивается с длительностью изотермической выдержки при спекании, в то время как микроискажения кристаллической решетки – снижаются.
4. Пористый керамический композиционный материал $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ демонстрирует псевдо-пластическое деформационное поведение, обусловленное бимодальной поровой структурой и способностью MgO проявлять пластичность при деформации.
5. Зависимость предела прочности при радиально и осевом сжатии цилиндрических образцов пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ от величины структурных элементов подчиняется соотношению типа Холла-Петча
6. Изменения величины фрактальной размерности отражают изменения микроструктуры и стадий твердофазного спекания пористого керамического композиционного материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. А.С. Буяков, А.Ю. Зенкина, С.П. Буякова, С.Н. Кульков, Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого ZrO_2 - MgO композита // Перспективные материалы. – 2020. – №. 1. – С. 74-82.
2. Hadjicharalambous C., Prymak O., Loza K., Buyakov A., Kulkov S., Chatzinikolaidou M. Effect of porosity of alumina and zirconia ceramics toward pre-osteoblast response //Frontiers in bioengineering and biotechnology. – 2015. – Т. 3. – С. 175-185.
3. Hadjicharalambous C., Buyakov A., Buyakova S., Kulkov S., Chatzinikolaidou M. Porous alumina, zirconia and alumina/zirconia for bone repair: fabrication, mechanical and in vitro biological response //Biomedical Materials. – 2015. – Т. 10. – №. 2. – С. 1-13.
4. Hadjicharalambous C., Mygdali E., Prymak O., Buyakov A., Kulkov S., Chatzinikolaidou M. Proliferation and osteogenic response of MC3T3-E1 pre-osteoblastic cells on porous zirconia ceramics stabilized with magnesia or yttria //Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2015. – Т. 103. – №. 11. – С. 3612-3624.
5. Buyakov A. S., Mirovoy Y. A., Buyakova S. P. Effects of Low-Modulus BN Inclusions on Properties of Y-TZP Ceramic //Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Т. 10. – №. 5. – С. 1159-1163.
6. Buyakova S. P., Kalatur E. S., Buyakov A. S., Kulkov S. N., Structure and properties of ZrO_2 - MgO powders // Építőanyag. – 2016. – Т. 68. – № 3 – С. 70-73.
7. Buyakov A. S., Levkov R. V., Buyakova S. P., Kurovics E., Gomze L. A., Kulkov S. N. Formation of Pore Structure in Zirconia-Alumina Ceramics // Építőanyag. – 2018. – Т. 70. – № 1 – С. 27-31.
8. Gomze L. A., Kulkov S. N., Kurovics E., Buyakov A. S., Buzimov A. Y., Grigorev M. V., Kanev B. I., Kolmakova T. V., Levkov R. V., Sitkevich S. A. Development ceramic floor tiles with increased shear and pressure strengths // Építőanyag. – 2018. – Т. 70. – № 1 – С. 13-17.
9. Litvinova L., Shupletsova V., Leitsin V., Vasyliiev R., Zubov D., Buyakov A., Kulkov S. Porosity and biocompatibility study of ceramic implants based on ZrO_2 and Al_2O_3 //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2014. – Т. 1623. – №. 1. – С. 347-350.
10. Buyakova S. P., Kalatur E. S., Buyakov A. S., Kulkov S. S. Structure and properties of ZrO_2 - MgO powders //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 123. – №. 1. – С. 1-4.

11. Buyakov A., Litvinova L., Shupletsova V., Kulbakin D., Kulkov S. Porous composite materials ZrO_2 (MgO)-MgO for osteoimplantology //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1760. – №. 1. – С. 1-4.
12. Buyakov A. S., Kulkov S. N. Porous Ceramic Composite ZrO_2 (MgO)-MgO for Osteoimplantology //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – Т. 175. – №. 1. – С. 1-4.
13. Buyakov A. S., Kulkov S. N. Abnormal behavior of ZrO_2 -MgO porous ceramic composite under compression //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – Т. 1882. – №. 1. – С. 1-4.
14. Lytkin I., Buyakov A., Kurzina I. Development of biocomposed material based on zirconium oxide for regeneration of bone tissue //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – Т. 1899. – №. 1. – С. 1-4.
15. Кульбакин Д. Е., Чойнзонов Е. Л., Кульков С. Н., Буякова С. П., Чернов В. И., Мухамедов М. Р., Буяков А. С. Методика реконструкции челюстно-лицевой области с использованием индивидуальных имплантатов из биоактивной керамики //Опухоли головы и шеи. – 2017. – №. 4. – С. 29-34.
16. Kulbakin D. E., Choinzonov E. L., Kulkov S. N., Buyakova S. P., Chernov V. I., Mukhamedov M. R., Buyakov A. S. Development of a novel technique for maxillofacial reconstruction using custom-made bioactive ceramic implants //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – Т. 1882. – №. 1. – С. 1-4.
17. Buyakov A. S., Buyakova S. P., Tkachev D. A., Kulkov S. N. Sintering and mechanical properties of oxide-oxide composite based on ZrO_2 -MgO mixtures //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Т. 2051. – №. 1. – С. 1-4.
18. Mirovoy Y. A., Gusev A. Y., Buyakov A. S., Burlachenko A. G., Buyakova S. P. The influence of mechanical activation on the structure of a ZrO_2 (MgO) nanocrystalline powder //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Т. 2051. – №. 1. – С. 1-4.
19. Buyakov A., Buyakova S., Kulkov S. Structure and mechanical properties of ZrO_2 -MgO composites with bimodal pore structure //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 613. – №. 1. – С. 1-4.
20. Buyakov A. S., Kulkov S. N. Fractal dimension studies of porous ZrO_2 -MgO fracture surface //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2167. – №. 1. – С. 1-4.

21. Kulbakin D. E., Choinzonov E. L., Kulkov S. N., Buyakova S. P., Chernov V. I., Mukhamedov M. R., Buyakov A. S. Development of personalized approach to the reconstruction of bone tissue defects using porous ceramic osteoimplants //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 511. – №. 1. – С. 1-4.
22. Д.Е. Кульбакин, Е.Л. Чойнзонов, С.П. Буякова, С.Н. Кульков, М.Р. Мухамедов, В.И. Чернов, А.С. Буяков, Выбор реконструктивного материала для восстановления костных дефектов челюстно-лицевой области в онкологической практике // Голова и шея. – 2019. – №. 2. – Т. 7, С. 64-68.

Патенты:

1. Патент «Способ получения пористой керамики с бимодальным распределением пористости» № 2691207, Дата начала отсчета срока действия патента 11.06.2019
2. Патент «Способ реконструкции сложных дефектов челюстно-лицевой области» № 2696533, Дата начала отсчета срока действия патента 02.08.2019
3. Патент «Эндопротез межпозвонкового диска» № 2636852, Дата начала отсчета срока действия патента 05.12.2016
4. Патент «Способ получения керамических изделий сложной формы» № 2641683, Дата начала отсчета срока действия патента 05.12.2016

Список цитируемой литературы:

1. Coronas J., Santamaria J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes //Catalysis Today. – 1999. – Т. 51. – №. 3-4. – С. 377-389.
2. Scarano A. et al. Bone response to zirconia ceramic implants: an experimental study in rabbits //Journal of Oral Implantology. – 2003. – Т. 29. – №. 1. – С. 8-12.
3. Will J. et al. Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration //Journal of Materials Science: materials in medicine. – 2008. – Т. 19. – №. 8. – С. 2781-2790.
4. Кульков С. Н. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе ZrO_2 //Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 10. – №. 3.
5. Заводинский В. Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония //Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 3. – С. 441-445.
6. Schelling P. K., Phillpot S. R. Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Ytria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation //Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – Т. 84. – №. 12. – С. 2997-3007.

7. PORTER D. L., Heuer A. H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ) //Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – Т. 60. – №. 3-4. – С. 183-184.
8. Viechnicki D., Stubican V. S. Mechanism of Decomposition of the Cubic Solid Solutions in the System $\text{ZrO}_2\text{—MgO}$ //Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Т. 48. – №. 6. – С. 292-297.
9. Yong D., Zhanpeng J. Optimization and calculation of the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ system //Calphad. – 1991. – Т. 15. – №. 1. – С. 59-68.
10. Buyakova S. P. et al. Structure and properties of $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ powders //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 123. – №. 1. – С. 012040.
11. Echigoya J., Sasai K., Suto H. Microstructural Change of 11 mol% MgO-ZrO_2 by Aging //Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – Т. 29. – №. 7. – С. 561-569.
12. Кирилова И. А. и др. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления //Хирургия позвоночника. – 2013. – №. 4.
13. Кульков С. Н. и др. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием //Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – №. 3. – С. 38-42.
14. Pia G. et al. On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method //Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 9. – С. 11097-11105.
15. Scriven L. E. Equilibrium bicontinuous structure //Nature. – 1976. – Т. 263. – №. 5573. – С. 123-125.

ОТЗЫВ

научного руководителя на выпускную квалификационную работу аспиранта Буякова Алексея Сергеевича Сергеевича «**Формирование структуры и механические свойства пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO** »

Буяков Алексей Сергеевич в период с 2010 по 2016 год получил базовое образование бакалавра и магистра по направлению подготовки 15.04.03 Прикладная механика на кафедре прочности и проектирования Физико-технического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета. С 2016 года по настоящий момент Буяков А.С. обучался в аспирантуре Физико-технического факультета по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния». С 2012 года Буяков А.С. занимается научно-исследовательской деятельностью на кафедре и в лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Выпускная работа аспиранта Буякова А.С. посвящена исследованию формированию структуры и свойств керамического композиционного материала ZrO_2 - MgO в широком диапазоне концентраций компонентов, включая ZrO_2 и MgO в качестве самостоятельных составов, обладающих бимодальной поровой структурой, подвергнутых спеканию при 1600 °С с изотермической выдержкой от 10 до 600 минут. Изучено влияние состава и параметров спекания на тонкую кристаллическую структуру и микроструктуру. Определена зависимость механических параметров от тонкой кристаллической структуры и микроструктуры.

Полученный комплекс научных результатов обладает высокой научной и практической значимостью, заключающейся в выявлении зависимостей формирования механических параметров от тонкой кристаллической и микроструктуры керамического композиционного материала ZrO_2 - MgO с развитой поровой структурой, в широком диапазоне концентраций компонентов, спеченного при различной длительности изотермической выдержки, что позволяет получать материалы со структурой и свойствами, необходимыми для применения в биомедицинской, или химической областях.

Результаты проведенных исследований показали, что

1. Одновременное действие двух механизмов твердофазного спекания – объемной усадки, приводящей к уменьшению макропор, сформированных путем введения частиц СВМПЭ в исходные порошковые смеси, и коалесценции микропор, обусловленных наличием межчастичных пустот после компактирования порошковых масс, приводит к переходу от бимодальной к унимодальной поровой структуры, завершение которого следует ожидать при длительности изотермической выдержки более 800 минут.

2. Переход от бимодальной к унимодальной поровой структуре сопровождается изменением характера деформационного поведения керамического композиционного материала с псевдо-пластического на упругий, отражаемое зависимостью типа Холла-Петча. Псевдо-пластическое деформационное поведение керамического композиционного материала ZrO_2 - MgO обусловлено совокупностью переноса осколков и частиц матрицы в объем макропор при деформации и способностью MgO к проявлению пластичности.

3. Зависимость величины фрактальной размерности от параметров микроструктуры демонстрирует различную скорость увеличения фрактальной размерности, максимум которой достигается при длительности изотермической выдержки при спекании керамического композиционного материала ZrO_2 - MgO в течение 180 минут.

Основные научные результаты работы опубликованы в виде 22 статей в научных изданиях, индексируемых WoS и Scopus, и неоднократно были представлены на

всероссийских и международных, в том числе зарубежных, конференциях. Совокупность результатов, полученных в рамках работы, составили основу технологий получения пористых керамических композиционных материалов с управляемой микроструктурой, геометрией и свойствами, защищенные патентами Российской Федерации № 2691207, № 2696533, 2636852 и № 2641683.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач с применением верифицированных теоретических и эмпирических методов и методик исследования, репрезентативностью выборки и статистическими методами обработки данных, непротиворечивостью результатов современной концепции и состоянию предмета исследования, приведённых в литературе.

Считаю, что выпускная работа аспиранта Буякова А.С. **«Формирование структуры и механические свойства пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO »** является самостоятельным законченным научным трудом и заслуживает оценки «отлично».

Научный руководитель,
зав.кафедрой ФТФ ТГУ, профессор



С.Н.Кульков

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу аспиранта

Буякова Алеся Сергеевича

«Формирование структуры и механические свойства пористых керамических композиционных материалов $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ »

по направлению подготовки 03.06.01 – «Физика и астрономия»

специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Выпускная работа аспиранта Буякова А.С. посвящена изучению зависимостей между механическими параметрами и структурой пористого керамического композиционного материала на основе ZrO_2 и MgO . Работа представляет собой комплексное исследование, в рамках которого решались задачи получения композиционного материала с развитой бимодальной поровой структурой; исследования влияния состава и длительности изотермической выдержки при спекании на микроструктуру, кристаллическую структуру и фазовый состав; изучения зависимости механических параметров материала от особенностей его микро- и кристаллической структуры: величины областей когерентного рассеяния, размера зёрен и пор, фрактальной размерности и шероховатости поверхности разрушения.

Работа имеет несомненную научную значимость и новизну, поскольку раскрывает зависимости формирования механических параметров пористого керамического материала $\text{ZrO}_2(\text{Mg})\text{-MgO}$ в неисследованных ранее концентрациях его компонентов и выявляет структурные особенности, при которых керамический композит демонстрирует нехарактерное псевдопластическое деформационное поведение.

Материалы, исследуемые автором, обладают высоким потенциалом практического применения не только благодаря отдельным функциональным

характеристикам компонентов ZrO_2 и MgO , но и вследствие их развитой поровой структуры, прогнозируемое управление которой, в зависимости от параметров спекания, стало возможным благодаря результатам проведённой исследовательской работы.

Выпускная квалификационная работа аспиранта Буякова А.С. выполнена на высоком научно-методическом уровне, экспериментальные данные получены с применением современных подходов и методик исследования, а их достоверность не вызывает сомнений. Работа прошла достаточную апробацию в виде представления докладов на ряде всероссийских и международных конференций, публикации 22 статей в рецензируемых научных изданиях, и 4 патентах РФ.

Таким образом, представленная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к выпускным квалификационным работам аспирантов, и высоким стандартам Национального исследовательского Томского государственного университета. На основании вышесказанного считаю, что работа Буякова Алеся Сергеевича «Формирование структуры и механические свойства пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)-MgO$ » по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» заслуживает оценки «отлично».

Профессор кафедры механики деформируемого твёрдого тела
физико-технического факультета НИ ТГУ,
д-р физ.-мат. наук, профессор

А.Ю. Смолин

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу аспиранта Буякова Алеся Сергеевича «Формирование структуры и механические свойства пористых керамических композиционных материалов $ZrO_2(Mg)$ - MgO » по направлению подготовки 03.06.01 – «Физика и астрономия»
специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Обширное использование пористых керамик в качестве химически-, радиационно- и температурно-стойких материалов находит все большее практическое применение. Приемлемые прочностные и функциональные свойства существенно зависят от морфологии поровой структуры, которая задается концентрацией исходных компонентов и параметрами спекания. Научно-исследовательская работа Буякова А.С. посвящена получению композиционных керамических материалов на основе оксидов циркония и магния с развитой бимодальной поровой структурой и выявлению зависимостей между составом, параметрами спекания, результирующей структурой и физико-механическими свойствами материала.

Актуальность работы подтверждается комплексным подходом к изучению и расширению фундаментальных представлений о связи структурно-фазового состояния и механических параметров пористых керамических материалов. Высокий практический потенциал исследований подтвержден четырьмя патентами РФ.

Автором проделан большой комплекс научно-исследовательской экспериментальной и аналитической работы, результаты которой неоднократно представлены на международных конференциях высокого уровня и опубликованы в индексируемых WoS и Scopus научных изданиях. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечена современными методами исследований.

Представляемая к защите работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым положением о выпускных квалификационных работах аспиранта НИ ТГУ » по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» и заслуживает оценки «отлично».

Научный сотрудник, канд. техн. наук
Лаб. физики прочности
ИФПМ СО РАН



М.В. Надежкин

17.06.2020.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: alesbuyakov@gmail.com / ID: 1745875

Проверяющий: alesbuyakov@gmail.com / ID: 1745875

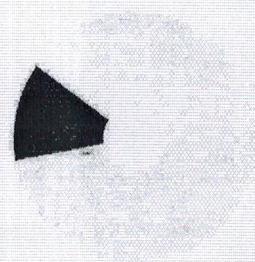
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 3
Начало загрузки: 15.06.2020 13:25:44
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: ГИА_Буяков.pdf
Название документа: ГИА_Буяков
Размер текста: 1 кБ
Символов в тексте: 50653
Слов в тексте: 5846
Число предложений: 552

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 15.06.2020 13:25:47
Длительность проверки: 00:00:02
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

12,74%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

87,26%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	1,51%	2,96%	http://www.ispms.ru/files/Dis...	http://ispms.ru	14 Сен 2018	Модуль поиска Интернет	3	12
[02]	0,56%	2,83%	Структура и свойства вольф...	http://lekhingsfera.com	18 Авг 2017	Модуль поиска Интернет	3	14
[03]	0,6%	2,55%	Doc2All.ru - Структура и свой...	http://doc2all.ru	11 Мая 2016	Модуль поиска Интернет	4	13

Еще источников: 17

Еще заимствований: 10,09%

А.Ю. Крабников