

На правах рукописи



**БУЯКОВ Алесь Сергеевич**

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И МАГНИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

**Научный руководитель:**

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

**Официальные оппоненты:**

**Михайлов Михаил Михайлович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

**Клопотов Анатолий Анатольевич** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета.

**Ведущая организация:** Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 02 » июля 2021 г., в 14:30 на заседании диссертационного совета Д003.038.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4.  
e-mail: ovs@ispms.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН, а также на официальном сайте ИФПМ СО РАН: <http://www.ispms.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

О.В. Сизова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Пористые керамики – это класс широко применяемых функциональных материалов, свойства которых определяются не только химическим составом, но и объемом и структурой порового пространства. Пористые керамические материалы на основе оксидов циркония ( $ZrO_2$ ) и магния ( $MgO$ ), благодаря высокой стойкости при эксплуатации в условиях повышенных температур, коррозионной стойкости и биологической инертности, способны найти применение в качестве термобарьерных элементов, фильтрационных мембран, дентальных и остеоимплантатов и др.

Компоненты системы  $ZrO_2$ – $MgO$  в определенном структурно-фазовом состоянии способны демонстрировать высокую прочность, проявлять механизм трансформационного упрочнения, или, нехарактерную для керамик, пластическую деформацию. Известно, что композиционные материалы в определенном диапазоне содержания компонент обладают непрерывной, взаимопроникающей структурой. Такие композиты могут проявлять уникальный синергизм характеристик их компонент, однако исследования системы  $ZrO_2$ – $MgO$  в широком диапазоне концентраций не проводилось.

Формирование развитой, бимодальной поровой структуры в функциональных керамиках имеет несомненную практическую значимость, однако однозначного ответа, каким образом структурные факторы на различных масштабных уровнях композита, обладающего структурой типа «фаза-фаза-поры», повлияют на его механические свойства, нет.

Такие исследования должны включать изучение физики деформации и разрушения пористой композиционной системы на основе зависимостей прочности и характера деформационного поведения от фазового состава и структурных масштабных факторов, включая анализ влияния плотности дефектов и микронапряжений на прочность.

Металлографические методы позволяют выполнять оценку и анализ отдельных микроструктурных параметров. Вместе с тем, применение методов фрактального анализа и измерения величины фрактальной размерности поверхности разрушения, позволит провести комплексную оценку совокупного влияния масштабных факторов и вклада каждого типа структурных элементов на механические характеристики исследуемого материала.

Подобные структуры в керамиках традиционно формируются при спекании дисперсных материалов, которое осуществляется без жидкой фазы. Поскольку параметры твердофазного спекания существенным образом влияют на структуру спекаемого материала на всех масштабных уровнях, необходимо изучение физических закономерностей формирования иерархически-организованных пористых композиционных керамических материалов.

### Степень разработанности темы исследования

Пористые керамики и керамические композиты на основе оксидов циркония и магния в течение нескольких десятилетий не теряют внимания к себе со стороны

исследователей благодаря своим эксплуатационным характеристикам: высокой прочности, химической и термической стойкости, стойкости к износу. Проводимые еще в 60х годах прошлого века исследования системы  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  (C.F. Grain и D. Viechnicki) и в наши дни не теряют актуальности и находят продолжение в работах, посвященных изучению механизмов стабилизации высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$ , синтезу порошковых частиц и формированию керамических материалов на их основе.

Нельзя не отметить вклад, внесенный научной группой под руководством С.Н. Кулькова, в развитие знания о физической природе эволюции структуры пористых оксидных керамических материалов и проявляемого ими негуковского деформационного поведения.

Несмотря на существующие научные работы, посвященные исследованию пористых керамических композитов и системы  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  в частности, исследований физических закономерностей формирования структуры композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  с полимодальной пористостью и изучения влияния структурных факторов на прочность и деформационное поведение керамики, подверженной длительному изотермическому спеканию, нет.

### **Цель работы**

Целью настоящей диссертационной работы является определение влияния структурных факторов на различных масштабных уровнях на деформационное поведение и характер разрушения композиционной пористой системы  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  со взаимопроникающей структурой.

### **Задачи работы**

1. Определить действующие механизмы массопереноса при формировании поровой и зеренной структуры при твердофазном спекании пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ ;
2. Определить изменения морфологических характеристик пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  на разных стадиях твердофазного спекания с помощью метода фрактального анализа;
3. Определить изменения фазового состава и микроструктурных параметров фаз при твердофазном спекании пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ ;
4. Определить влияние микронапряжений на предел прочности и деформационное поведение пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ ;
5. Определить влияние размера структурных элементов на предел прочности и деформационное поведение пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ ;
6. Определить влияние дефектности структуры на предел прочности и деформационное поведение пористого композита  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ .

### **Научная новизна**

В настоящей диссертационной работе впервые:

1. Получены данные о физических закономерностях формирования структуры и свойств керамических композиционных материалов  $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$  с бимодальной

поровой структурой в широком диапазоне концентраций компонент при длительном изотермическом спекании.

2. Показано, что совместное действие механизмов твердофазного спекания (объемной диффузии, сопровождаемой объемной усадкой, и зернограницной диффузии, приводящей к коалесценции микропор) при длительной изотермической выдержке, обуславливает формирование унимодальной поровой структуры.

3. Обнаружено, что фрактальная размерность поверхности разрушения материала отражает комплекс изменений, протекающих в микроструктуре исследуемых композитов при твердофазном спекании. Наиболее развитая поверхность формируется на этапе завершения второй, и начале третьей стадий твердофазного спекания.

4. Установлено, что композиты, спекание которых остановлено на ранней стадии, демонстрируют псевдо-пластический характер деформационного поведения. Их разрушение происходит при формировании множественного микрорастрескивания. Увеличение продолжительности спекания приводит к изменению характера разрушения на хрупкий, и формирование единой магистральной трещины. Наблюдаемое изменение деформационного поведения материала обусловлено упрочнением при росте величины действующих микронапряжений до критического значения, и последующим разупрочнением, сопровождаемым катастрофическим увеличением плотности дефектов.

#### **Теоретическая значимость**

Установлены физические закономерности формирования иерархической структуры на различных масштабных уровнях композита  $ZrO_2$ – $MgO$  в широком диапазоне концентрации компонент, обладающего бимодально пористостью при длительном изотермическом спекании. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования изменений микроструктурных параметров фаз, микронапряжений и плотности дефектов, роста зерен, эволюции поровой морфологии при твердофазном спекании пористых керамических композиционных материалов.

Установлены зависимости предела прочности при сжатии и растяжении, а также характера деформационного поведения исследуемого керамического композита от структурных факторов на различных масштабных уровнях, в том числе микронапряжений и плотности дефектов. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования изменений прочности и деформационного поведения пористых керамических композиционных материалов при их твердофазном спекании.

#### **Практическая значимость**

Результаты настоящей работы, посвященной изучению взаимозависимостей структуры и свойств пористого оксидного керамического композиционного материала, представляют собой комплекс научных знаний, формирующих представление о взаимном влиянии протекающих в процессе твердофазного спекания структурно-фазовых изменений, определяющих морфологию и механические свойства материала, и, следовательно, его функциональное назначение.

Полученные данные расширяют современные представления о структурном дизайне оксидных керамических материалов с прогнозируемыми свойствами, обладающих развитой поровой структурой, химической стойкостью и биологической инертностью, и пригодных для химического, биологического и медицинского применений.

Результаты проведенных исследований легли в основу ряда патентов Российской Федерации, защищающих комплексную технологию создания персонализированных имплантатов для замещения и реконструкции сложных дефектов костной ткани челюстно-лицевой области.

### **Методология и методы исследования**

В работе применялись современные и актуальные подходы к исследованию тонкой кристаллической структуры и микроструктурных параметров фаз, зеренной структуры, поровой морфологии, структуры поверхности разрушения и физико-механических свойств керамик со статистической обработкой полученных данных. Основными методами исследования, использованными в диссертационной работе, стали растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, лазерная профилометрия и осевое и радиальное сжатие керамических цилиндров.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Изотермическое спекание керамик с бимодальной поровой структурой обуславливает действие двух диффузионных механизмов - объемной и зернограничной диффузий, определяющих процессы коалесценции микропор и объемной усадки макропор и приводящих к формированию унимодальной пористости при спекании более 900 минут.

2. Смена механизма разрушения, при котором происходит переход от образования множественных очагов микрорастрескивания к формированию одной магистральной трещины, обуславливает изменение прочности керамического каркаса вследствие снижения плотности дефектов менее  $10^{14} \text{ м}^{-2}$  и релаксации микронапряжений.

3. Величина действующих микронапряжений отражает стадии упрочнения и разупрочнения керамики при критическом значении микронапряжений 0.2 МПа и обуславливает изменение характера зависимости предела прочности от масштаба структурных элементов.

4. Совокупность научных результатов, составляющих основу технологий получения пористых керамических композиционных материалов с управляемой микроструктурой, геометрией и свойствами, отражены в патентах Российской Федерации № 2717768, 2722480, 2696533, 2691207, 2636852 и 2641683.

### **Степень достоверности результатов**

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

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на ряде все-российских и международных конференций: 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 конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 9 - 13 октября 2017 г., Томск, Россия; Международная конференция «Физика рака: трансдисциплинарные проблемы и клинические применения», 23 - 26 мая 2017 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; 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**

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 работах, из них 2 – в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 18 – в журналах, индексируемых Scopus и WoS; результаты научной работы легли в основу 6 патентов РФ.

### **Личный вклад автора**

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

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности «Физика конденсированного состояния» и паспорту специальности 01.04.07: п. 1. «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; п. 6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических

свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами».

**Диссертационная работа** выполнена в лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) и в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (НИ ТГУ) в рамках проектов государственного задания ИФПМ СО РАН в программах фундаментальных исследований СО РАН на 2017-2020 годы «П.23.2.3. Разработка научных основ синтеза и исследование свойств материалов с иерархически организованной внутренней структурой на основе оксидов, боридов, карбидов»; государственного задания ИФПМ СО РАН в программах фундаментальных исследований СО РАН на 2015-2017 годы «23.2.3. Разработка научных основ синтеза и исследование свойств, иерархически организованных хрупких пористых материалов»; Российского фонда фундаментальных исследований по поддержке научных исследований, выполняемых молодыми учеными Мол\_а № 18-32-00304 «Организация многоуровневой диссипативной структуры в непластичных материалах».

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка литературы, который включает 213 наименований, и трех приложений. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, включая 76 рисунков и 2 таблицы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** описано современное состояние области исследования и обоснована актуальность работы. Сформулирована постановка решаемой в рамках диссертационного исследования проблемы, определена цель и поставлены задачи. Раскрыты научная новизна диссертационной работы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, вынесенные на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена анализу текущего состояния науки в области получения и исследования структуры и свойств пористых керамических композиционных материалов со сложноорганизованной иерархической структурой. В главе представлен аналитический обзор, построенный как на фундаментальной литературе, формирующей научную базу, так и на актуальных научных статьях и монографиях, посвященных особенностям кристаллической структуры и свойствам оксидов циркония и магния, технологическим подходам к организации многоуровневой поровой структуры в керамических материалах, а также композиционным материалам со взаимопроникающей непрерывной структурой. Немалое внимание уделено работам, исследующим влияние структурных факторов на различных масштабах на механические свойства пористых керамических композиционных материалов.

Во **второй главе** сформулирована цель диссертационного исследования, поставлены задачи. Описаны исходные материалы, использованные для получения пористых композитов: порошки  $ZrO_2$ ,  $MgO$  и органического порообразователя – сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Представлено подробное описание технологии формования исследуемых образцов керамических композиционных материалов, формирования поровой структуры и параметров высокотемпературного изотермического спекания.

Описано используемое экспериментальное оборудование и исследовательские методы изучения физических закономерностей формирования структуры и свойств пористых керамических материалов при твердофазном спекании: определения фазового состава; оценки величины областей когерентного рассеяния и микроискажений кристаллической решетки; измерения размера зерен и пор; определение фрактальной размерности поверхности разрушения; определения характера деформационного поведения и предела прочности исследуемых материалов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования структуры на различных масштабных уровнях пористых композиционных материалов на основе  $ZrO_2$  и  $MgO$  в широком диапазоне концентрации компонент, спеченных при  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  с длительностью изотермической выдержки от 10 до 600 минут.

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 превышающем 6 мкм, и макропорами, размер которых достигает 60 мкм. Формирование микропор обусловлено наличием пустот между частицами в порошковых компактах. Макропоры унаследовали морфологию порообразующих частиц СВМПЭ.

Было обнаружено, что в процессе изотермического спекания происходит увеличение среднего размера микропор и уменьшение макропор. При этом наиболее интенсивное уменьшение макропор наблюдается при длительности изотермической выдержки до 300 минут, а рост микропор, наоборот, при спекании с изотермической выдержкой более 300 минут.

Поскольку изменение состава не оказывает существенного влияния на величину пор, то можно проанализировать зависимости усредненного размера микро- и макропор для всех составов от длительности спекания, (рисунок 1). Экстраполяция этих зависимостей говорит о стремлении системы

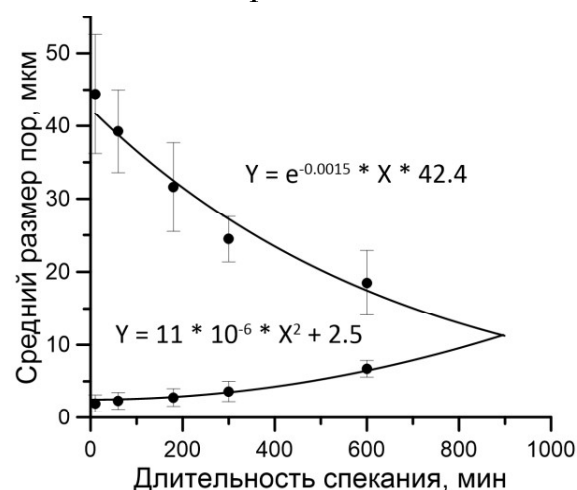


Рисунок 1 – Изменение средней величины микро- и макропор при увеличении длительности изотермической выдержки при спекании

Экстраполяция этих зависимостей говорит о стремлении системы

к формированию унимодальной поровой структуры. Обусловлен данный эффект действием двух диффузионных механизмов, приводящих одновременно с образованием и ростом межчастичных контактов к объемным макроскопическим изменениям системы – объемная и зернограничная диффузия вакансий от поверхности контактного перешейка к границе между частицами, являющейся внутренним стоком неограниченной емкости для вакансий.

Этот факт может быть подтвержден путем построения зависимости отношения изменения объема спекаемого керамического компакта к его изначальному объему с учетом объема, занимаемого микро- и макропорами, от длительности изотермической выдержки при спекании, (рисунок 2). Аппроксимация данных зависимостей с помощью степенных функций позволила определить, что изменение размеров макропор определяется объемной диффузией, в то время как кинетика среднего размера микропор определяется зернограничной диффузией.

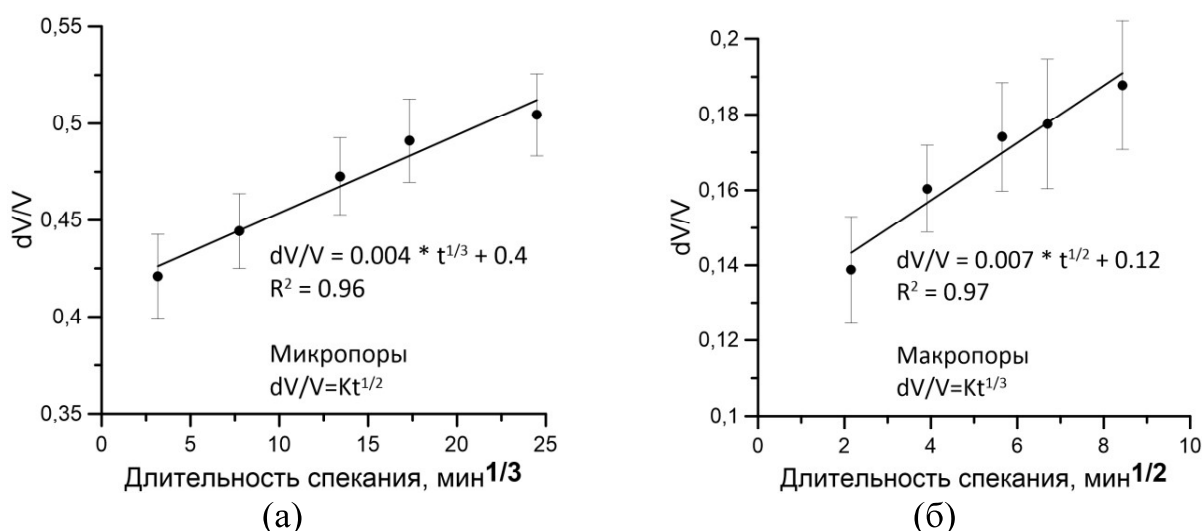


Рисунок 2 – Зависимость средней величины объемной усадки от длительности изотермической выдержки с учетом объема образца, занимаемого порами: а – макропорами; б – микропорами

На рисунке 3 представлена зависимость фрактальной размерности поверхности разрушения  $D$  от состава и длительности спекания. 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. Данная зависимость отражает стадии твердофазного спекания системы: образование межчастичных шеек и формирование керамического каркаса сопровождаются увеличением  $D$ , в то время как дальнейшее спекание, сопровождаемое объемной усадкой, продолжающимся ростом зерна, коалесценцией микропор и переходом от бимодальной к унимодальной поровой структуре, приводит к сглаживанию поверхности разрушения и снижению  $D$ .

На зависимости фрактальной размерности от величины зерна могут быть выделены три тренда: увеличение  $D$  с ростом зерна до 6 мкм при спекании с

изотермической выдержкой в течение 180 минут; увеличение  $D$  с ростом среднего размера зерна до 11 мкм при спекании с изотермической выдержкой в течение 300 минут; увеличение  $D$  с ростом среднего размера зерна до 11 мкм при выдержке 300 минут, (рис. 4).

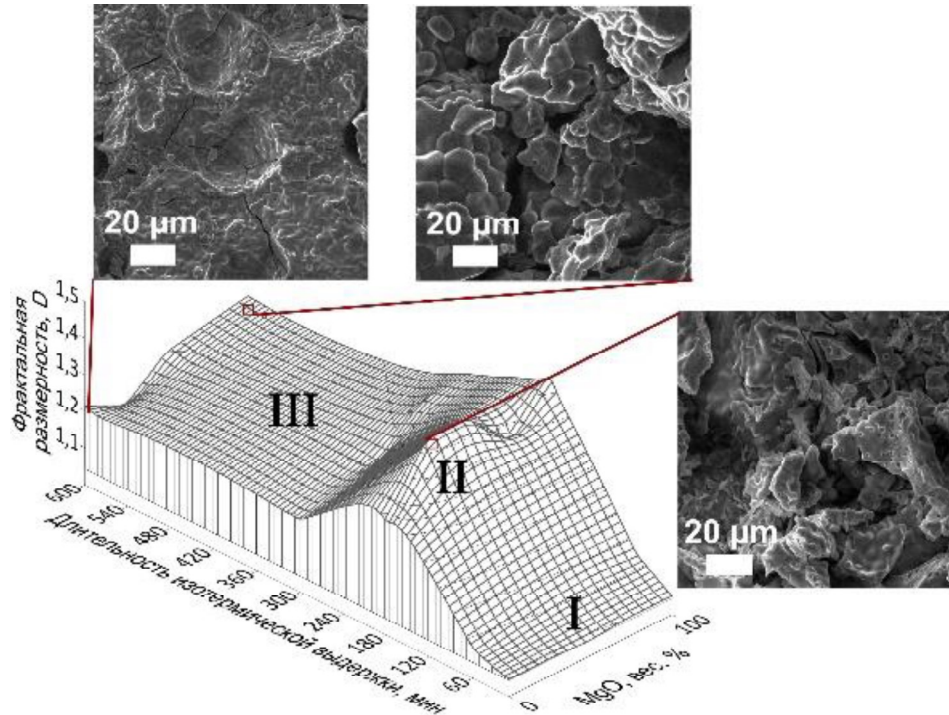


Рисунок 3 – Зависимость фрактальной размерности поверхности разрушения от состава и длительности изотермической выдержки

Минимальная величина  $D$  соответствует поверхности разрушения пористых керамических композитов  $ZrO_2$ – $MgO$ , спеченных при длительности изотермической выдержки 10 и 60 минут. Наибольшая величина  $D$  достигается при длительности выдержки 180 минут и средней величине зерна порядка 6 мкм. Дальнейший рост зерна приводит к уменьшению  $D$ . Тот факт, что одному размеру зерна может соответствовать несколько величин  $D$ , говорит о мультифрактальности исследуемой поверхности разрушения.

Из зависимости средней величины микро- и макропор от длительности выдержки при спекании видно, что система стремится к формированию унимодальной пористости, что позволяет проанализировать влияние отношения размеров макро- и микропор на величину  $D$ , (рис. 5). На этой зависимости выражен максимум  $D$  при отношении размеров пор 12.5, соответствующем завершению второй стадии спекания, что свидетельствует о формировании наиболее «развитой» поверхности.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых керамических композитов показал, что образцы, в состав которых не вводился  $MgO$ , представлены исключительно кубической модификацией диоксида циркония. Добавление  $MgO$  закономерно сопро-

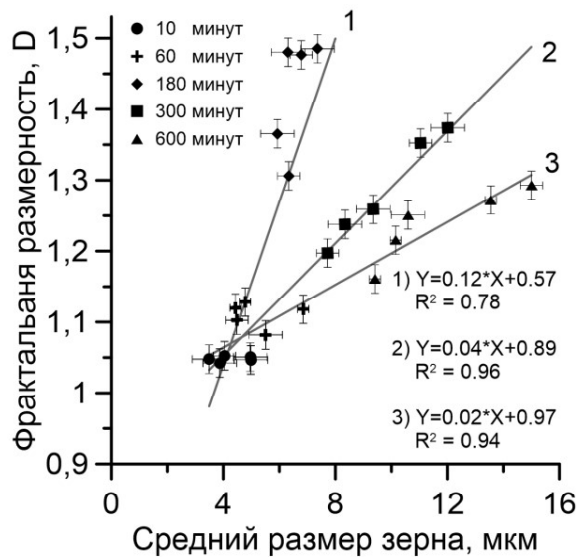


Рисунок 4 – Зависимость  $D$  от среднего размера зерен керамических композиционных материалов

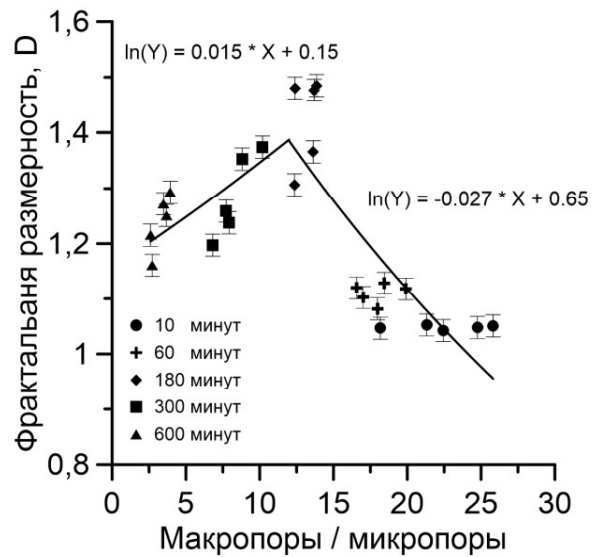


Рисунок 5 – Зависимость величины  $D$  от отношения среднего размера макро- и микропор

вождается ростом относительной интегральной интенсивности рефлексов кристаллической решетки оксида магния. При длительности изотермической выдержки 600 минут при спекании образцов на основе порошка  $ZrO_2$  (3 мол. %  $MgO$ ) происходит формирование исключительно моноклинной фазы диоксида циркония, что обусловлено рекристаллизационным ростом зерна и недостаточной концентрацией оксида магния для полной стабилизации кубической модификации диоксида циркония.

Оценка средней величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей с полированных поверхностей исследуемых керамических образцов и величины микроискажений кристаллической решетки, выполненная с помощью метода Холла-Вильямсона, показала, что средняя величина ОКР возрастает, а микроискажения кристаллической решетки снижаются пропорционально увеличению содержания  $MgO$  и длительности изотермической выдержки при спекании. На рисунке 6 представлена зависимость размера областей когерентного рассеяния от величины микроискажений кристаллической решетки.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования деформационного поведения и определения предела прочности в зависимости от структурных факторов на различных масштабных уровнях.

Исследование предела прочности при осевом сжатии керамических цилиндров показало, что рост прочности происходит с увеличением длительности изотермической выдержки от до 10 до 180 минут. Дальнейшее спекание с выдержкой более 180 минут сопровождалось снижением прочности, (рис. 7). Аналогичная зависимость наблюдается для предела прочности при радиальном сжатии: при выдержке до 180 минут и увеличении содержания  $MgO$  до 50 вес. % предел прочности растет. Дальнейшее увеличение содержания  $MgO$  приводит к снижению прочности композитов.

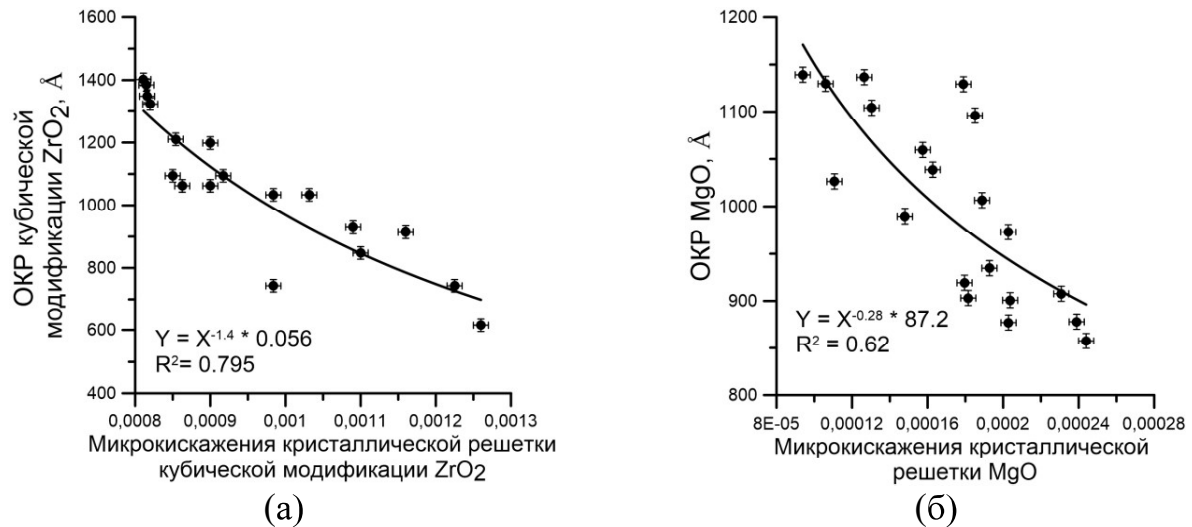


Рисунок 6 – Зависимость величины ОКР от микроискажений кристаллической решетки: а –  $ZrO_2$ ; б –  $MgO$

Из литературы известно, что при формировании непрерывной композиционной структуры часто отмечается возрастание некоторых характеристик материала по сравнению с характеристиками отдельных его компонентов. Увеличение прочности исследуемых керамик при содержании  $MgO$  50 вес. %, по сравнению с другими составами, может быть объяснено формированием бинепрерывной структуры композита или морфологической близостью к порогу перколяции.

Микронапряжения, действующие в кубической модификации  $ZrO_2$  и  $MgO$ , снижаются, как с увеличением содержания  $MgO$  в составе, так и с увеличением длительности изотермической выдержки. Зависимость предела прочности при радиальном сжатии исследуемых пористых керамических композитов от средней величины действующих микронапряжений, (рис. 8), рассчитанной по правилу смеси, может быть разделена на две линейных области. Возрастание предела прочности с ростом микронапряжений происходит до достижения критического значения. Дальнейший рост микронапряжений ведет к потере прочности.

Измерение величины  $K_{IC}$  для исследуемых композитов проводилось для составов при содержании оксида магния 0, 25, 50 и 75 вес. % с пористостью  $2 \pm 0.3\%$ . Использование в эксперименте по измерению  $K_{IC}$  плотных образцов композита  $ZrO_2$ - $MgO$  позволило выявить влияние композитной структуры на вязкость разрушения. Пористость в структуре сдерживает распространение трещин, что искажает реальные значения  $K_{IC}$ .

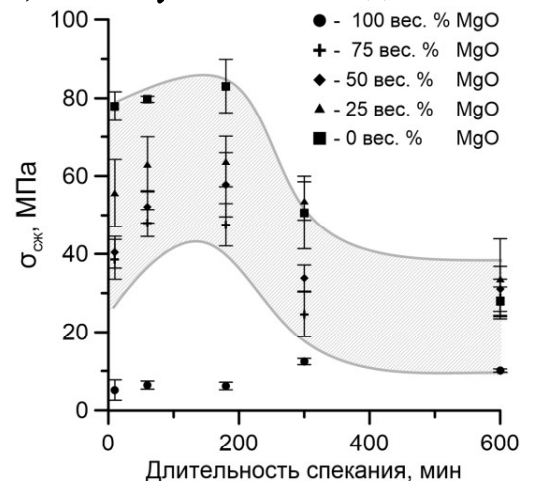


Рисунок 7 – Зависимость предела прочности при осевом сжатии исследуемых образцов

Согласно полученным данным, трещиностойкость композита, содержащего 50% MgO, составила  $11,2 \pm 0,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что превышает величину  $K_{IC}$  для циркониевой керамики –  $5,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Можно предположить, что создание в керамических композитах взаимопроникающей структуры обеспечивает сжимающие напряжения, сдерживающие распространение трещин.

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, (рис. 9). Аналогичные зависимости были неоднократно исследованы и представлены в литературе для широкого ряда, как пластически, так и хрупко деформируемых металлов. Так, коэффициент Холла-Петча для Cu принимает значения от  $0,01 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  до  $0,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а для Ni  $0,12 - 0,28 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Для хрупких материалов коэффициент линейной аппроксимации в соотношении Холла-Петча существенно превышает таковой для пластичных. Так,  $K_{WC}$  составляет  $25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Нехарактерные для хрупких материалов коэффициенты линейной аппроксимации зависимости типа Холла-Петча обусловлены бимодальной поровой структурой. В работах ряда авторов, исследующих деформационное поведение пористых материалов, было показано существование критического значения пористости, определяемое свойствами материала и величиной пор, при котором деформационное поведение меняется. В настоящем исследовании процесс разрушения пористых керамических образцов может быть охарактеризован как псевдопластический, происходящий подобно процессу уплотнения при прессовании – компактировании порошкового материала. Свидетельством этого является наличие множества осколков и фрагментов керамического каркаса во внутрипоровом пространстве, обнаруженных при исследовании поверхностей разрушения.

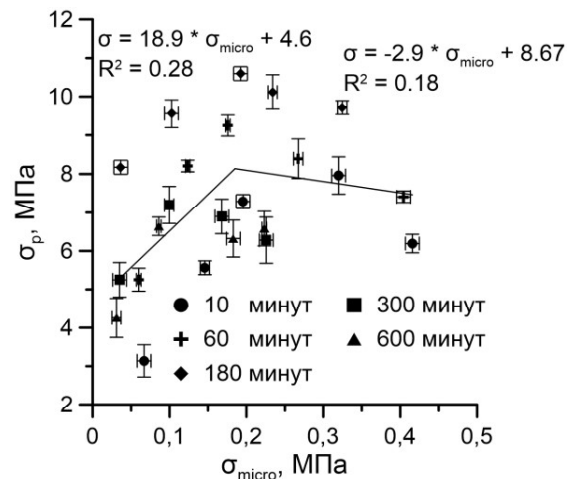


Рисунок 8 – Зависимость предела прочности при радиальном сжатии от микронапряжений

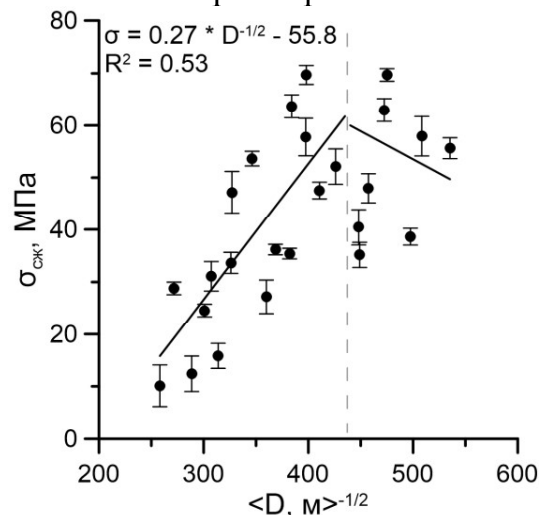


Рисунок 9 – Зависимость предела прочности от среднего размера зерна композита  $ZrO_2(MgO)-MgO$  при осевом сжатии

Зависимость плотности дефектов, включающая дислокации и границы кристаллитов, рассчитана с помощью уравнений Холла-Вильямсона и Вильямсона-Смоллмана. На рисунке 10 представлена зависимость предела прочности от величины плотности дефектов. Видно, что увеличение плотности дефектов приводит к снижению предела прочности исследуемых керамик.

По-видимому, увеличение длительности выдержки приводит к формированию упорядоченной дислокационной структуры вблизи границ кристаллитов, а деформационное поведение керамик приобретает более хрупкий характер. На начальных стадиях твердофазного спекания распределение дислокаций в кристаллитах хаотично, что, в совокупности с развитой поровой структурой, позволяет проявлять керамикам псевдо-пластический характер деформационного поведения.

В пластически деформируемых металлах процесс необратимой деформации происходит при достижении значения напряжений критического значения предела текучести. Учитывая псевдо-пластический характер деформационного поведения исследуемых керамических композитов с развитой бимодальной поровой структурой, можно оценить предельную величину напряжений, при которой происходит изменение характера деформационного поведения с псевдо-пластического, сопровождаемое формированием множественного микрорастрескивания, на хрупкий, при котором разрушение происходит при формировании магистральной макротрещины. На рисунке 11 представлена зависимость относительной величины напряжений, аналогичных пределу текучести от состава и длительности изотермической выдержки при спекании. Псевдо-пластический характер деформационного поведения проявляют керамики, спеченные с длительностью изотермической выдержки до 180 минут, при которой достигается максимальное значение относительной прочности для всех исследуемых композитов. Обращаясь к стадиям твердофазного спекания, первые две

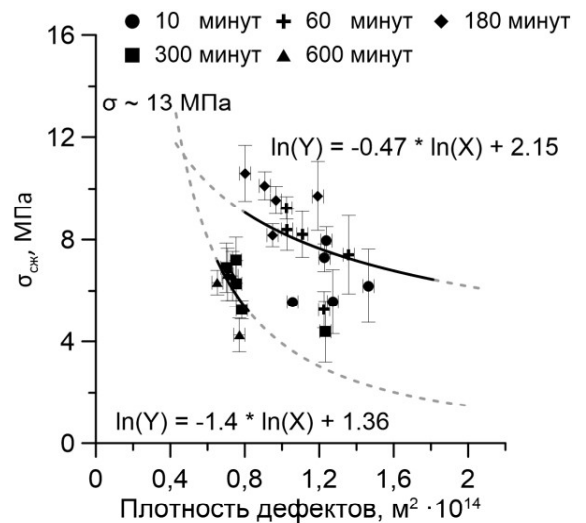


Рисунок 10 – Зависимость предела прочности от плотности дефектов при радиальном сжатии

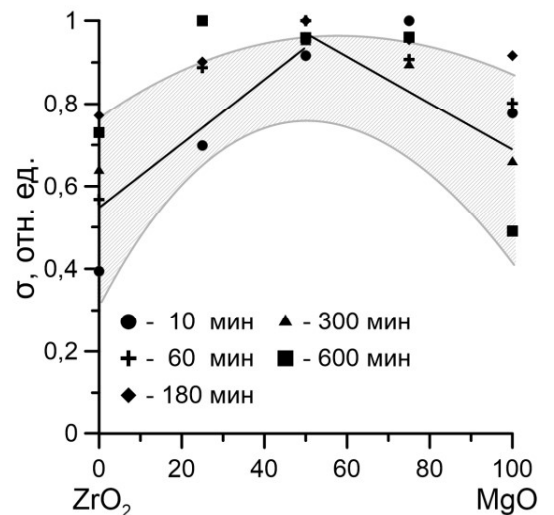


Рисунок 11 – Зависимость относительной величины напряжений, аналогичных пределу пластичности от состава

из которых характеризуются формированием прочного керамического каркаса за счет образования прочных межчастичных связей, можно сделать вывод о завершении второй и переходе к третьей стадии при длительности изотермической выдержки от 180 до 300 минут, что согласуется с выводами, сделанными на основе зависимости величины фрактальной размерности от состава и параметров изотермического спекания. Третья стадия характеризуется ростом зерен и процессом коалесценции микропор, и является наименее скоротечной, что объясняет снижение предела прочности при длительности изотермической выдержки более 180 минут.

**В приложениях** представлена информация о практическом применении результатов, полученных в диссертационной работе. Проведен комплекс исследований биологического отклика на пористые керамические композиционные материалы  $ZrO_2(Mg)-MgO$  клеток пре-остеобластов. Результатом исследований стало заключение о проявлении биологически-инертными керамиками остеоиндуктивных свойств за счет формирования остеоподобной поровой структуры.

Разработан технологический подход персонализированного формования керамических остеоимплантатов, защищенный рядом патентов РФ и принятый в клиническую практику НИИ Онкологии Томского НИМЦ.

## ВЫВОДЫ

1. Одновременное действие двух механизмов твердофазного спекания: объемной диффузии, приводящей к снижению средней величины макропор, и зернограничной диффузии вакансий, приводящей к коалесценции микропор, обуславливает формирование унимодальной поровой структуры при изотермическом спекании.

2. Изменения величины фрактальной размерности поверхности разрушения композита отражает стадии твердофазного спекания исследуемой системы: образование межчастичных шеек и формирование керамического каркаса сопровождаются увеличением фрактальной размерности и шероховатости, в то время как дальнейшее спекание, сопровождаемое объемной усадкой, продолжающимся ростом зерна, коалесценцией микропор и переходом от бимодальной к унимодальной поровой структуре приводят к сглаживанию поверхности разрушения и  $D$ .

3. Увеличение длительности изотермической выдержки сопровождается ростом областей когерентного рассеяния, интенсивность которого замедляется на третьей стадии твердофазного спекания. Величина микроискажений кристаллической решетки ведет себя противоположным образом: длительная изотермическая выдержка приводит к снижению дефектности кристаллической решетки.

4. Керамики, содержащие 50 вес. %  $MgO$ , обладают наибольшей прочностью, что обусловлено формированием взаимопроникающей бинеприрывной структуры.

5. Вторая стадия твердофазного спекания характеризуется формированием наиболее прочного керамического каркаса. Дальнейшее спекание приводит к снижению предела прочности.

6. Рост микронапряжений сопряжен с упрочнением керамики до достижения критического уровня микронапряжений, существование которого обусловлено

неустойчивостью дефектной структуры и стремлением системы к минимуму связанной с дефектами внутренней энергии. На стадии упрочнения разрушение керамик происходит при образовании единой магистральной трещины, разрушение при разупрочнении – при множественном микрорастрескивании.

7. Изменение характера зависимости типа Холла-Петча и характера деформационного поведения с псевдо-пластического на упругое обусловлено формированием прочного керамического каркаса, релаксацией микронапряжений и снижением плотности дефектов.

8. Результаты проведенного комплекса исследований нашли практическое применение, отраженное в патентах Российской Федерации № 2717768, 2722480, 2696533, 2691207, 2636852 и 2641683.

### Основные публикации по теме диссертации

*Статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК по специальности (01.04.07):*

1. **Буяков А.С.**, Зенкина А.Ю., Буякова С.П., Кульков С.Н., Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого  $ZrO_2$ -MgO композита // Перспективные материалы. – 2020. – №. 1. С 74.

2. **Буяков А. С.**, Мировой Ю. А., Буякова С. П. Влияние низкомолекулярных включений BN на свойства Y-TZP керамики //Перспективные материалы. – 2019. – №. 4. – С. 49-56.

*В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:*

3. Prymak O., Vagiaki L., **Buyakov A.**, Kulkov S., Epple M., Chatzinikolaïdou M. Porous zirconia/magnesia ceramics support osteogenic potential in vitro //Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 4. – С. 1049.

4. **Buyakov A.**, Kulkov S. Structure and Percolation Thresholds in Magnesia Stabilized  $ZrO_2$ -MgO Porous Composite //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1527. – №. 1. – С. 012006.

5. **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. 020045.

6. **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. 012023.

7. 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.

8. **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. 020046.

9. **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.

10. **Buyakov A. S.**, Kulkov S. N. Abnormal behavior of ZrO<sub>2</sub>-MgO porous ceramic composite under compression //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – T. 1882. – №. 1. – C. 020010.
11. **Buyakov A. S.**, Kulkov S. N. Porous Ceramic Composite ZrO<sub>2</sub>(MgO)-MgO for Osteo-implantology //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – T. 175. – №. 1. – C. 012025.
12. 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. – T. 1899. – №. 1. – C. 020012.
13. **Buyakov A. S.**, Kulkov S. N. Porous Ceramic Composite ZrO<sub>2</sub>(MgO)-MgO for Osteo-implantology //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – T. 175. – №. 1. – C. 012025.
14. Buyakova S. P., Kalatur E. S., **Buyakov A. S.**, Kulkov S. S. Structure and properties of ZrO<sub>2</sub>-MgO powders //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – T. 123. – №. 1. – C. 012040.
15. Buyakova S. P., Kalatur E. S., **Buyakov A. S.**, Kulkov S. N., Structure and properties of ZrO<sub>2</sub>-MgO powders // Építőanyag. – 2016. – T. 68. – № 3 – C. 70-73.
16. **Buyakov A.**, Litvinova L., Shupletsova V., Kulbakin D., Kulkov S. Porous composite materials ZrO<sub>2</sub> (MgO)-MgO for osteoimplantology //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – T. 1760. – №. 1. – C. 020008.
17. 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. – T. 3. – C. 175.
18. 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. – T. 10. – №. 2. – C. 025012.
19. 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. – T. 103. – №. 11. – C. 3612-3624.
20. Litvinova L., Shupletsova V., Leitsin V., Vasylyev R., Zubov D., **Buyakov A.**, Kulkov S. Porosity and biocompatibility study of ceramic implants based on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2014. – T. 1623. – №. 1. – C. 347-350.

*Полученные по результатам проведенных исследований патенты:*

1. Пат. 2691207 Российская Федерация, C04B 38/06, C04B 35/111, C04B 35/486 Способ получения пористой керамики с бимодальным распределением пористости / **Буяков А.С.**, Буякова С.П., Кульков С.Н., заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" (ТГУ). – № 2017145918. заявл. 26.12.2017, опубл. 11.06.2019, Бюл. № 17 – 6 с.

*и др.*