

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа <u>Инженерная школа новых производственных технологий</u> Направление подготовки <u>Материаловедение и технологии материалов</u> Отделение школы (НОЦ) <u>Отделение материаловедения</u>

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы

Исследование структуры композита ZrO₂-MgO методом фрактального анализа УДК 621.763:[661.846'022+661.847'02]

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Зенкина Юлия Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	С. Н. Кульков	д.ф м.н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
м.н.с. ЛНБИ ИФПМ СО РАН	А. С. Буяков			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Л. Ю. Спицына	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	И. И. Романцов	К.Т.Н.		

допустить к защите:

A out office a summerie				
Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
профессор	С. В. Панин	Д.Т.Н.		

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

IC	Результат обучения	
код результата	(выпускник должен быть готов)	
	Осуществлять сбор и критический анализ информации, включая	
P1	научные публикации, патенты, маркетинговые исследования в	
	области материаловедения и технологии материалов	
	Управлять научно-исследовательским и производственным	
P2	проектом, включая критический анализ проблемных ситуаций,	
	оценки потенциала коллектива и самооценки	
	Способен представлять и защищать результаты своей работы и	
	деятельности коллектива, включая планы научно-	
D2	исследовательских работ, производственных проектов, научные	
P3	публикации и доклады с использованием современных	
	коммуникативных технологий, в том числе на иностранном	
	языке.	
	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной	
P4	деятельности, толерантно воспринимая социальные,	
этнические, конфессиональные и культурные различия		
	Ориентироваться в современных технологиях новых	
P5	материалов с учетом экономичности, требований готовой	
15	продукции и интеллектуального потенциала предприятия,	
	производства или научной группы	
	Внедрять в производство технологии получения керамических,	
P6	металлических наноматериалов и изделий, включая	
	эксплуатацию соответствующего оборудования.	
	Эксплуатировать оборудование и обрабатывать	
D7	экспериментальные результаты с целью изучения структуры и	
1 /	свойств материалов, диагностики их эксплуатационных	
	характеристик	
	Разрабатывать новые и модернизировать существующие	
P8	технологии получения керамических, металлических	
	материалов и изделий, в том числе наноматериалов	



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа <u>Инженерная школа новых производственных технологий</u> Направление подготовки (специальность) <u>Материаловедение и технологии материалов</u> Отделение школы (НОЦ) <u>Отделение материаловедения</u>

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) С.В. Панин (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

	r v	
N/	IALACTENCLOU	писсептации
111	a noroporon	диссертации
	1	· · · · ·

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ8И	Зенкиной Юлии Александровне

Тема работы:

«Исследование структуры композита ZrO2-MgO методом фрактального анализа»

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	
(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).	Стоит задача исследовать поверхность разрушения пористого керамического композита ZrO ₂ -MgO методом фрактального анализа. Выявить зависимость шероховатости поверхности и ее фрактальной размерности от длительности изотермической выдержки и концентрации MgO.
Перечень подлежащих исследованию,	1. Литературный обзор:
проектированию и разработке	- фрактальная размерность; методы
вопросов	определения фрактальной размерности и их применение для исследования
(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи	поверхности материалов; - шероховатость, методы определения

исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	 шероховатости поверхности; пористые керамические материалы на основе диоксида циркония, методы их изготовления. Изготовить образцы пористого керамического композита ZrO2-MgO; Исследовать поверхность разрушения материала с использованием метода вертикальных сечений; Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; Социальная ответственность.
Перечень графического материала	Презентация в формате Power Point в количестве
(с точным указанием обязательных чертежей)	1 / слаидов

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант		
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность	Спицына Любовь Юрьевна		
и реурсосбережение»			
«Социальная ответственность»	Романцов Игорь Иванович		
Приложение А (Раздел, выполненный на	Панамарева Анна Николаевна		
английском языке)	1		
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном			
языках:			
Аналитический обзор научной и технической документации; Материалы и методы			

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	С. Н. Кульков	д.ф м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Зенкина Юлия Александровна		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа новых производственных технологий Направление подготовки – 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов Уровень образования: магистратура Отделение материаловедение Период выполнения: осенний / весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН

выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
20.11.2019	Теоретическая часть	20
25.01.2020	Практическая часть	20
20.03.2020	Проведение экспериментальные исследования	20
20.04.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и	10
	ресурсосбережение	
15.04.2020	Социальная ответственность	10
29.04.2020	Написание раздела на иностранном языке	10
10.05.2020	Выводы по результатам работы.	5
25.05.2020	Оформление ВКР и представление работы рецензенту	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Кульков С.Н.	д.ф м.н.		

Консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
м.н.с. ЛНБИ ИФПМ СО РАН	Буяков А.С.			

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Панин С. В.	д.т.н.		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация изложена на 120 страницах, содержит 20 рисунков, 26 таблиц, 80 литературных источников.

Ключевые слова: фрактальная размерность, шероховатость, пористая керамика ZrO₂ - MgO.

Объектами исследования являются керамические композиты ZrO₂ - MgO, в частности, поверхность разрушения.

Цель работы – исследование поверхности разрушения пористого керамического материала, определение шероховатости и фрактальной размерности и их зависимости от состава и длительности спекания.

В настоящей работе были проведены исследования механических свойств, структурных параметров, характера разрушения спеченных керамик ZrO₂(MgO)-MgO, полученных с добавлением порообразователя.

В результате было показано влияние концентрации MgO в ZrO₂(MgO) и длительности изотермической выдержки на механические свойства, макро- и микроструктуру керамических композиционных материалов ZrO₂(MgO)-MgO. Увеличение концентрации MgO приводит к росту среднего размера зерна, фрактальной размерности и шероховатости поверхности разрушения; приводит к уменьшению предела прочности. Вместе с увеличением длительности изотермической выдержки и фрактальная размерность, и шероховатость увеличиваются вплоть до промежуточной стадии спекания (180-300 минут), затем снижаются к завершающей стадии (300-600 мин) и не претерпевают дальнейших значительных изменений.

Степень внедрения: уже применяется в рамках научно исследовательских работ.

Область применения: контроль качества и характеристика поверхности материалов биомедицинского назначения.

В будущем планируется масштабирование технологии и внедрение в качестве инструмента ОТК при изготовлении медицинских керамических имплантатов.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ14
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР16
1.1 Фрактальная размерность16
1.2 Исследование поверхности материалов методом фрактального анализа
1.3 Шероховатость
1.4 Пористые материалы27
1.5 Композиты на основе диоксида циркония 29
1.6 Твердофазное спекание
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА
2.1 Материалы
2.2 Методы
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО
КОМПОЗИТА ZrO ₂ (MgO)-MgO
3.1 Исследование объемной усадки, плотности и поровой структуры 38
3.2 Исследование предела прочности 46
3.3 Исследование шероховатости поверхности
3.4 Исследование фрактальной размерности 52
ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ
4.1 Предпроектный анализ. Потенциальные потребители результатов
исследования
4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции
ресурсоэффективности и ресурсосбережения 57
4.3 SWOT-анализ 59
4.4 План проекта61
4.5 Бюджет научного исследования 63
4.6 Разделение производственных работ на этапы и калькуляция расходов

введение

Пористые материалы являются классом неупорядоченных сред, которые характеризуются состоянием внутрипоровой поверхности, размером и формой пор, их связностью, шероховатостью поверхности и т.д. Благодаря своим свойствам могут применяться в качестве фильтрующих элементов, носителей катализаторов, биоимплантатов. Из-за особенностей структуры описание морфологии пористых материалов является достаточно сложной задачей. Традиционно для описания использовались методы, которые включают в себя определение плотности и размера пор, определение среднего размера зерна и т.д. [1]. Изучение поведения хрупких материалов в широком интервале изотермической выдержки и изменением концентраций компонент в составе позволит более детально исследовать характер процессов деформации и разрушения.

В настоящее исследования морфологии время для поверхности материалов активно применяют аппарат фрактальной геометрии, используя который можно описать и установить взаимосвязь параметров структуры и физико-механических характеристик. Центральным понятием фрактальной геометрии является фрактальная размерность (D), которая является мерой самоподобия объекта И может являться универсальным параметром, количественно описывающим структуру в целом. Фрактальная размерность позволяет оценить состояние поверхности независимо от типа обработки и масштаба измерения. Использование основ фрактальной геометрии, позволяет особенности выявлять структурные объектов различной природы происхождения.

Данная работа нацелена на изучение и реализацию метода вычисления фрактальной размерности и шероховатости применительно к поверхности разрушения пористых керамических композиционных материалов ZrO₂(MgO)-MgO в различных концентрациях, спеченных в интервалах изотермической выдержки от 10 до 600 минут при температуре 1600 °C.

В работе представлен результат применения метода вертикальных сечений для определения параметров внутренней структуры (шероховатость, фрактальная размерность) посредством обработки растровых изображений, также приведены результаты анализа профилограмм.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

 получить экспериментальные образцы керамических композитов ZrO₂(MgO)-MgO с различной концентрацией исходных компонент и добавлением порообразователя;

2) исследовать влияние состава и длительности изотермической выдержки на параметры структур и свойства композита;

3) сделать выводы по проделанной работе.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 1.1 Фракталы. Фрактальная размерность

Фрактал – это множество, обладающее свойством самоподобия. Фрактал определяется как объект в точности или частично повторяющий себя самого. Фрактальная геометрия была развита и подробно описана Б. Мандельбротом в 1982 году в его труде «The Fractal Geometry of Nature» [2]. В основе фрактальной геометрии лежала задача об измерении длины береговой линии Британии. Сложность ее решения заключалась в изменении значения длины линии в зависимости от масштаба. По мере увеличения масштаба различали на поверхности все большее количество деталей (бухты, изломы и проч.), с учетом которых длина неограниченно возрастала. В ходе решения задачи было установлено, что береговая линия является самоподобной, так как очертания вновь возникающих деталей подобны целому объекту.

Описание объектов классическими методами Евклидовой геометрии (ЕГ) основывается на аппроксимации структуры какими-либо геометрическими фигурами с равными топологическими размерностями (отрезками, тетраэдрами, сферами, плоскостями и т.д.), которые при приближении представляют все более простые формы: трехмерный объект топологическая размерность (d=3) \rightarrow плоскость (d=2) \rightarrow линия (d=1) \rightarrow точка (d=0).

Геометрическая структура природных объектов является нерегулярной и фрагментированной, поэтому описание при помощи классической ЕГ не отражает всю сложность исследуемых систем. В этом случае, при изучении такой сложной системы как рельеф поверхности, оправдано применение фрактальной геометрии, которая базируется на принципе бесконечного вложения самоподобных структур друг в друга и использует дробную размерность для характеристики как геометрического образа рельефа, так и процессов его формирования и трансформации [1].

Фракталы – множества, которым характерны следующие свойства:

1) самоподобие (часть фрактала подобна единому целому);

2) свойство скейлинга, т.е. подобие не зависит от масштаба рассмотрения. Это значит, что при изменении масштаба рассмотрения объекта обнаруживаются подобные (или приблизительно похожие) конфигурации, которые видны у структуры в целом [3].

 нецелочисленная/дробная (фрактальная) размерность, значение которой превышает топологическую;

 могут быть построены рекурсивными процедурами (т.е. функция числового аргумента, в своей формулировке содержит себя же, например, факториал целого неотрицательного числа) [2].

Согласно классификации, представленной на рисунке 1.1, выделяют физические и математические фракталы, которые отличаются степенью ограниченности самоподобия.



Рисунок 1.1 – Классификация фракталов [4]

Размерности обычно рассматривались в тех значениях, которые представляли собой целые числа:

1) Размерность Евклидового пространства (E = 1, 2, 3);

2) Топологическая размерность (d= -1,0,1,2,3) при том, что d \leq E.

Фрактальная размерность (D) является дробной и позволяет количественно описать геометрическую сложность исследуемого объекта, показывает насколько равномерно и плотно элементы системы заполняют евклидово пространство (D≤E).

Наиболее часто используются измерение фрактальной размерности Хаусдорфа – Безиковича (D_h). Хаусдорф ввел определение размерности на основе метода покрытия, рисунок 1.2. В отличие от d размерность D_h принимает дробные значения и увеличивается по мере возрастания извилистости [5].

Длина кривой линии (L), которая относится к фрактальным множествам, возрастает при уменьшении масштаба рассмотрения:

$$L(\varepsilon)_{\varepsilon \to 0} = (N(\varepsilon) \cdot \varepsilon) \to \infty \tag{1}$$

где N – минимальное количество элементов, необходимых для заполнения исходного пространства (покрытия кривой в пространстве), ε – размер покрывающего элемента.



Рисунок 1.2 – Пример размерности покрытия при $\epsilon \rightarrow 0$

При уменьшении є число элементов N(є) будет возрастать как N(є) ~ $1/\epsilon^{1,2,3}$ (в зависимости от объекта: линия–1, плоскость–2, объемная фигура–3). Из этого следует, что:

$$N(\varepsilon) \approx \frac{1}{\varepsilon^{d'}}$$
(2)

где d – размерность.

При анализе фракталов количество покрывающих объект элементов N=N(ε) возрастает быстрее, чем убывает величина ε. Для оценки скорости роста вводят понятие меры Хаусдорфовости (M_d), которая определяется следующей формулой:

$$M_{d} = \lim_{\varepsilon \to 0} (N(\varepsilon) * \varepsilon^{d}), \qquad (3)$$

Для фрактальных объектов характерно наличие критического значения d, при высоком значении которого $M_d \rightarrow 0$ и наоборот, если $d \rightarrow 0$, то $M_d \rightarrow \infty$. А именно выполняются следующие условия, которые определяют критическую фрактальную размерность, называющуюся фрактальной размерностью Хаусдорфа-Безиковича (D_h):

1) если $d < D_h$, то $\varepsilon \rightarrow 0$ и $M_d \rightarrow \infty$; 2) если $d = D_h$, то $\varepsilon \rightarrow 0$ и $M_d \rightarrow const$; 3) $d > D_h$, то $\varepsilon \rightarrow 0$ и $M_d \rightarrow 0$.

Из закона подобия (2), прологарифмировав правую и левую часть, получаем:

$$\ln N(\varepsilon) = -D\ln(\varepsilon) + a,$$
 (4)

D_h определяется как [6]:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left(\frac{\log N(\varepsilon)}{\log \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \right)$$
(5)

Зависимость длины линии от масштаба в логарифмических координатах представлена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Расчет фрактальной размерности для линии на рисунке 1.2

Таким образом, объекты, для которых размерность D_h больше d, называют фракталами. Так как разные методы определения размерностей подобия, Минковского (D_{MINK}) и Хаусдорфа-Безиковича близки, то принято говорить просто о фрактальной размерности D.

1.2 Исследование поверхности материалов методом фрактального анализа

Обычно поверхность разрушения материалов исследуется методом фрактографии [7, 8]. Существует проблема в количественном описании структуры поверхности разрушения хрупких пористых керамик, так как она имеет сложную нерегулярную структуру. Оценка топографических характеристик поверхности, которые отражают процессы формирования рельефа, позволяют спрогнозировать результаты взаимодействия материала с окружающей средой в процессе эксплуатации. От изменения морфологии поверхности зависят механические свойства, в частности, характеристики прочности и вязкости [9].

Описание структуры поверхности оперирует традиционными параметрами, которые характеризуют отдельные элементы структуры: размер пор, дисперсия по размерам, размер зерна и т.д. Применение фрактальной теории в подобных исследованиях позволяет количественно охарактеризовать

структуру поверхности единым параметром - фрактальной размерностью D, что дополняет традиционные методы описания [10, 11].

В работе Четвериковой А.Г. [9] анализировалось изменение значения фрактальной размерности поверхности разрушения кремнеземнистой керамики в зависимости от температуры испытания на термостойкость. Исследование поверхности разрушения проводили с помощью цифрового оптического микроскопа, обработка полученных изображений проводилась в модульной программе анализа данных C3M Gwyddion. В результате определено, что профиль поверхности разрушения действительно является фрактальным объектом с дробной размерностью D, выявлена зависимость фрактальным температурные интервалы, где происходят значительные изменения D, связанные с изменениями в поровой структуре и формированием микротрещин.

Поляков В.В. и Кучерявский С.В. [12] вычислили фрактальную размерность для границ раздела порового пространства. Во всех случаях D>1, из чего следует, что поверхность пористого материала имеет фрактальный характер. Рост D наблюдался вместе с увеличением доли порового пространства, что говорит об усложнении структуры за счет увеличения количества пор и их размеров, изменении их морфологии и развитии бесконечного порового кластера.

В работе Фомичевой Н.Б. [13] фрактальный анализ применялся для характеристики рельефа поверхности разрушения после испытания на разрыв. Для расчета фрактальной размерности применяли два метода: метод вертикальных сечений и метод наложения сетки на оцифрованный профиль [7, 9, 20]. Методы хорошо согласуются между собой, и выявлено, что с увеличением фрактальной размерности увеличиваются значения твердости и шероховатости наплавленных покрытий Fe-B и Fe-Si.

В своем исследовании D. Risovic' и соавторы [14] занимались определением зависимости фрактальной размерности от параметров,

характеризующих поверхность, полученных с помощью методов контактной и бесконтактной профилометрии. В результате исследования корреляции между фрактальной размерностью, полученной из растровых изображений (в серой шкале и бинарных изображений) и различных параметров шероховатости (Ra, Rz, Rmax и др.), было выяснено, что существует сильная корреляция между некоторыми параметрами шероховатости и фрактальной размерностью. В частности, наибольший коэффициент корреляции был обнаружен у параметров D-Ra (~0,7) и D-Rz (~0,6) с использованием лазерной профилометрии (>0,7), в то время как У шероховатости, полученной методом контактной профилометрии этот коэффициент всегда был ниже. Эти корреляции позволяют лучше понять физику фрактальных характеристик и интерпретировать динамику изменения шероховатости поверхности посредством обработки.

Л. И. Криволапова в своей работе [15] рассмотрела метод вертикальных сечений в качестве способа оценки качества поверхности металлопроката. Для получения изображений использовались РЭМ «GX-71» и система анализа изображений «SIAMS PHOTOLAB». Цель работы заключалась в обосновании целесообразности применения фрактального анализа ДЛЯ проведения неразрушающего контроля слитков и разработке алгоритма для реализации «вертикальных сечений» применительно к РЭМ-изображениям. метода Отличительными особенностями, благодаря которым метод был рассмотрен как базовый для программной реализации, являлись:

 практическая реализуемость алгоритма в составе математического обеспечения автоматизированной системы оперативного контроля качества поверхности;

 одновременное формирование горизонтальных видеоизображений поверхности и «вертикальных» изображений поверхности с целью получения более четкого изображения профилей, выявленных поверхностных дефектов и особенностей внутренних дефектов.

Авторами была представлена методика конкретизации типа поверхностных дефектов по значению D и эталонной шкале дефектов, включающей виды поверхностных дефектов, максимально допустимые геометрические размеры устранимых дефектов и значения фрактальной размерности, соответствующие типам дефектов контуров. В случае если фрактальная размерность обнаруженного дефекта превышает фрактальную размерность устранимых дефектов, делается вывод о типе дефекта и возможности его устранения в зависимости от материала.

А. Е. Чалых и соавторы [16] проводили исследование полимерных дисперсных систем, используя метод вертикальных сечений для определения фрактальной размерности. В данном случае фрактальная размерность использовалась как параметр, количественно характеризующий взаимное расположение частиц в объеме, что невозможно описать традиционными геометрическими параметрами (например, числом частиц в единице объема; величиной среднего диаметра; функцией распределения диаметров по размерам).

Полученные зависимости содержания технического углерода В полимерной системе от D разбиваются на две группы с низким (1 группа \leq 10%) и высоким (2 группа ≥ 15%) содержанием наполнителя. Для первой группы характерны значения D от 1,3 до 1,5. Таким значениям соответствует «кластер-кластерный» механизм формирования фрактальных структур (в процессе образования структуры объединяются два кластера). Значениям D>1,5 соответствует смешанный И диффузионно-контролируемый «кластеробразования фрактального объекта (в процессе частичный» механизм образования структуры к кластеру «прилипает» частица). Таким образом, применение фрактального анализа позволяет получать количественную информацию о структуре, связанности элементов структуры между собой и, в некоторых случаях, делать предположения о механизме образования сложных самоподобных структур.

1.3 Шероховатость

Поверхности изделий не являются совершенно гладкими. Рельеф имеет неровности различной формы и высоты, связанные с технологией обработки, свойствами материала, качеством инструментов и т.д.

Исходя из определений, данных в ГОСТ 25142-82 (СТ СЭВ 1126-78) и ГОСТ 2789-73, шероховатость – это совокупность неровностей с условно малыми шагами, которые составляют рельеф поверхности. Установленные требования из вышеприведённых стандартов распространяются на поверхности объектов, изготовленных из любых материалов (за исключением ворсистых поверхностей) и любыми традиционными методами.

Как правило, шероховатость поверхности определяется с использованием данных профилограммы, а именно как отношение длины профиля, который представляет собой кривую линию, к базовой (средней) линии профиля [17].

Для количественной оценки шероховатости поверхности выделяется более 20 параметров, описанных в стандартах ГОСТ 2789-73 и ГОСТ 27964-88. Определять шероховатость поверхности следует по следующим основным параметрам: Ra, Rz, Rmax, t_p.

Согласно [18] чаще всего используется параметры Ra и Rz.

Rz – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины.

Ra – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины (6).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^1 |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |y_i|,$$
 (6)

где l - базовая длина;

n - число выбранных точек профиля на базовой длине;

у - отклонение профиля от средней линии.

Остальные параметры имеют редкое практическое применение и используются при особых эксплуатационных требованиях к рельефу поверхности. Значение высоты неровностей профиля Rz, в основном, используется при отсутствии возможности определения Ra.



Рисунок 1.4 – Профиль поверхности [ГОСТ 2789-73]: Rz, Rmax – параметры, характеризующие высоту неровностей профиля (высотные); Sm – параметр, характеризующий неровности в направлении длины профиля (шаговый); tp – параметр, характеризующий форму неровностей профиля; p – уровень сечения профиля; S_{mi} – шаг неровностей – отрезок средней линии, заключенный между точками пересечения смежных выступов и впадин профиля со средней линией; n – число шагов в пределах базовой длины; y_{pi} – высота i-го наибольшего выступа; y_{vi} – глубина i-й наибольшей впадины профиля; b_i – отрезки внутри выступов

Оценка шероховатости может проводиться с помощью контактных и бесконтактных методов: «щуповых» и лазерных профилометров, профилографов, оптических микроскопов, растровых электронных микроскопов (РЭМ) и др., сравнение которых представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнение технических параметров основных методов контроля шероховатости поверхности деталей [19]

Метод	Диапазон измеряемых высот микронеровностей (мкм)	Возможность цифровой обработки результатов измерений	Сложность обработки результатов измерений	Режим работы: контактный «+», бесконтактный «-»
Профилограф	0.8-63	+	Сравнительно низкая	+
Сравнительный бесконтактный метод	Ra>1,25 Rz>10	-	Низкая	-
Метод светового сечения	0.8-62.5	-	Сравнительно низкая	-
Эллипсометрия	0.0003-0.0579	+	Очень высокая	-
РЭМ	0.0004	+	Очень высокая	-
Атомно-силовая микроскопия	≥0.001	+	Очень высокая	+ -
Интереферометрия	≥ 0.019	+	Сравнительно невысокая	-

Метод характеристики рельефа с помощью растровых снимков применяли Chappard D. и соавторы в работе [20], метод основывается на вычислении безразмерного параметра - индекса шероховатости (RI) и также был применен для характеристики поверхности штифта зубных имплантатов и подробно описан в исследованиях [21, 22].

Было обнаружено, что RI коррелирует с размерностью Колмогорова (r=0.78) и с фрактальной размерностью Минковского (D_{MINK}) при r = 0.67, которые в свою очередь в большинстве случаев совпадают с размерностью Хаусдорфа-Безиковича. Найдена зависимость RI и Ra, полученной с помощью метода контактной профилометрии при увеличении на снимках в 500 крат. Растровые изображения при кратности увеличения х5000 могут отображать детали, которые не могут быть измерены профилометром, поэтому при таких увеличениях величины RI и Ra не имеют видимой корреляции. Разрешающая способность РЭМ представлена в таблице 1.2. Наибольшая зависимость часто наблюдается между Ra и другими величинами при кратности x500, когда разрешающие способности РЭМ и профилометра примерно одинаковы.

Увеличение	нм/пикс
150	1805,05
300	913,24
600	450,45
1000	265,96
2000	133,33
3000	89,29
7000	38,46

Таблица 1.2 – Разрешающая способность РЭМ

Изображения поверхности материалов являются самоаффинными, этим может объясняться наблюдаемая зависимость RI, Ra при всех используемых кратностях увеличения с фрактальными параметрами, измеренных на кривой профиля растровых изображений.

1.4 Пористые материалы

Пористость – доля объёма пор и поровых каналов в общем объёме пористого тела. Основными параметрами пористой структуры являются объем порового пространства и распределение пор по размерам. В зависимости от размера поры классифицируются на: субмикропоры (значительно меньше структурных частиц), микропоры (соизмеримы с элементами структуры), макропоры (более нескольких микрометров) [23].

Традиционно объем порового образца определяют с помощью метода гидростатического взвешивания (двухэтапное взвешивание, сначала В воздушной среде, затем в жидкости и вычисление разницы между массами, отнесенными к известной собственной плотности) [24]. Применительно к промышленным материалам поры относятся к внутренним дефектам. значительно прочностные характеристики. Поры снижающим ΜΟΓΥΤ образовываться спонтанно в результате взаимодействия жидкого материала и газовых сред (образование газовых пузырьков и фиксации их при его кристаллизации) ИЛИ путем искусственного формирования порового пространства.

В большинстве случаев пористые материалы обладают сложной и нерегулярной поровой структурой: поры различаются по форме, размерам, ориентации и кривизне поверхности. Структура поровой фазы материалов определяет такие характеристики материалов как: морозостойкость, водопоглощение и проч.

Обычно для формирования поровых структур керамических В выгорающих добавок, материалах используется введение которые закладываются уже в ходе формования и разобщают частицы матрицы, повышая пористость. В качестве добавок могут использоваться любые твердые горючие материалы: древесные опилки, шлам, СВМПЭ и др., их присутствие в смеси приводит к значительному снижению механической прочности изделия [25, 26]. Метод выгорающих добавок является, согласно [27] наиболее экономически выгодным, просто реализуемым и позволяет регулировать размеры пор и объем порового пространства. Однако недостатком данного метода является сложность в равномерной гомогенизации добавки по объему, следовательно, при недостаточно тщательном смешении компонентов могут образовываться участки со скоплением пор и более плотные места. При использовании данного метода может быть получен материал с пористостью до 60-65% и прочностью не более 30 MПа [28].

Одним из свойств, обуславливающим востребованность применение керамик огнеупорность [29] И низкий коэффициент пористых теплопроводности [30], благодаря чему пористые керамики нашли применение в качестве материалов для облицовки камер сгорания, которые можно охладить пропусканием газов или жидкости. Также пористые керамики возможно направлениях, (обуславливаемая применять В где размеры пор ими проницаемость) имеют большое значение: В качестве материала ДЛЯ фильтрующих элементов, носителей катализаторов, биоимплантатов, подразумевающих эксплуатацию в химически-агрессивных средах.

1.5 Композиты на основе диоксида циркония

Керамические композиты на основе диоксида циркония – одни из наиболее широко применяемых в производстве керамических материалов. В природе диоксид циркония (ZrO₂) встречается в виде минерала бадделеита. Диоксид циркония является тугоплавким ($t_{nn} \sim 2700$ °C и несколько варьируется в зависимости от содержания примесей, $t_{кип} \sim 4300$ °C) и прочным оксидом, обладающим несколькими фазовыми модификациями: моноклинной (m), сохраняется до 1000 - 1200 °C; тетрагональной (t), образуется при нагревании до 1200 °C и стабильна до температуры 2320 °C и кубической (c), образуется при 2300 °C и структурно-стабильна при температуре выше 2370 °C [31–33]. Переход моноклинной фазы в тетрагональную приводит к уменьшению объема (~ 7 %), а обратный переход при охлаждении сопровождается увеличением объема и приводит к значительной деформации изделий [34, 35]. Увеличение содержания моноклинной фазы в ZrO₂ обычно приводит к уменьшению прочности [36].

Предотвратить превращение высокотемпературных модификаций в низкотемпературные возможно путем стабилизации ZrO₂, вводя стабилизирующие оксиды (MgO, CaO, Y₂O₃ и проч.), за счет образования кислородных вакансий. Объемная доля высокотемпературных фаз в порошках ZrO₂, полученных разложением смеси солей циркония и металла, образующего с ним твердый раствор, достигает 80 - 100 %.

Диаграмма состояния ZrO₂-MgO, представленная на рисунке 1.5, эвтектоидного типа с узкой (до 1 мол. % MgO) областью твердых растворов на основе ZrO₂ с моноклинной структурой при комнатной температуре и широкой областью твердых растворов со структурой ZrO₂ типа флюорита.



Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния ZrO₂-MgO

 ZrO_2 является биоинертным, а также не реагирует на расплавленные металлы, силикаты, стекла, полевые шпаты и кремнезем до 2000°С. Растворы щелочей и карбонатов, а также кислот (за исключением концентрированной H_2SO_4 и HF) на ZrO_2 не оказывают воздействия [37].

Относительно других керамических материалов, таких как Al₂O₃, MgO, CaO, ZrO₂ обладает большей прочностью (500-2500 МПа в зависимости от объема порового пространства), стойкостью к износу, вязкостью разрушения и меньшей жёсткостью в сравнении с корундовой керамикой, что является преимуществом в вопросе совместимости эндопротеза с костной тканью [38].

Оксид магния в качестве примесной добавки, интересен большей вязкостью разрушения обеспечивает перестроение тетрагональной кристаллической решетки ZrO₂ в кубическую. Ионы магния участвуют в синтезе ДНК [39] и, находясь на поверхности остеоимплантата, будут ускорять регенерацию костной ткани.

1.6 Твердофазное спекание

Переход от совокупности отдельных частиц порошка к компактному поликристаллическому материалу в процессе спекания проходит через три стадии (начальную, промежуточную и заключительную), рисунок 1.6.



Рисунок 1.6 – Стадии твердофазного спекания (слева направо): начальная стадия, промежуточная стадия, конечная стадия

При нагреве под спекание удаляются свободные молекулы воды и более летучие компоненты. Молекулы связующего в теле сначала переходят в пластичное состояние, плавятся и удаляются в виде газообразных соединений. В интервале температур 600–900 °C удаляются молекулы химически связанной воды и начинается процесс спекания частиц. В результате завершаются процессы сушки и удаления связующего.

На начальной стадии спекания происходит уплотнение частиц, увеличивается площадь контакта между ними, происходит интенсивный рост размера зерна за счет межграничной диффузии (перенос вещества малой частицы на частицу большего размера). На этом этапе частицы сохраняют обособленность, т.е. границы между ними сохраняются.

В течение промежуточной стадии материал представляет совокупность двух фаз – частицы и пустота (поры). Стадия характеризуется началом процесса формирования изолированных пор и дальнейшем уменьшением их диаметра, происходит значительная усадка изделия. Выраженные границы между отдельными частицами исчезают или располагаются в тех местах, где не было их начального положения.

Во время заключительной стадии снижается интенсивность протекания процесса объемной усадки, формируются замкнутые, по большей части, изолированные поры, которые расположены произвольно по отношению к сетке межзеренных границ [40].

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод о перспективности использования фрактального анализа в качестве дополнительного метода описания сформированной структуры поверхности. Фрактальный подход предоставляет важную информацию о топографии поверхности и может дать представление о процессах, ответственных за топографические изменения.

Исследование структуры поверхности с помощью растровой электронной микроскопии позволяет выполнить анализ геометрии исследуемой поверхности на основе массива полученных данных об относительных высотных отметках и получить информацию об относительной шероховатости, обозначаемой как индекс шероховатости (RI).

Фрактальная размерность является величиной не зависящей от масштаба увеличения, а рельеф и его изображения, имеющие дробную D, являются самоподобными или самоаффинными (обладают самоподобием на ограниченных уровнях). Тем самым можно говорить о том, что поверхности материалов подобны фракталам, соответственно могут быть количественно описаны с помощью единого параметра – D.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Материалы

В работе исследованы пористые керамические материалы, полученные холодным одноосным прессованием порообразователя и мелкодисперсных порошков MgO и ZrO₂, стабилизированного 3 мол. % MgO под давлением порядка 150 МПа.

В качестве выгорающей порообразующей добавки использовали порошок СВМПЭ в количестве 50 об.%. Частицы порошка СВМПЭ имели близкую к сферической форму и их средний размер составлял 50 мкм. Средний размер частиц MgO составлял 50 мкм, ZrO₂ - 8 мкм. Перед прессованием порошки в различных концентрациях механически смешивались в ступке.

После прессования образцы имели цилиндрическую форму и содержали 0; 25; 50; 75; 100 мас. % MgO и 50 об. % частиц СВМПЭ. Параметры образцов до и после спекания: представлены в таблице 2.1.

Для удаления порообразователя во время спекания образцы подвергались выдержке в течение часа при 300 °C, затем спекались при температуре 1600 °C от 10 до 600 минут. Режим спекания прессовок представлен на рисунке 2.1. После спекания образцы имели объем порового пространства от 30 до 55 %.

	До спекания	После спекания
m	2,92±0,06 г	т=1,34±0,19 г
d	20,27±0,02 мм	d = 12,95±0,61 мм
h	h = 6,72±0,41 мм	h = 4,22±0,44 мм

Таблица 2.1 – Параметры образцов до и после спекания



Рисунок 2.1 – Режим спекания образцов

2.2 Методы

Плотность спеченных керамических образцов определялась методом гидростатического взвешивания по формуле:

$$\rho = \frac{m1*\rho1}{m1-m2},\tag{7}$$

где ρ – плотность образца; ρl – плотность рабочей жидкости; ml – масса образца в воздухе; m2 – масса образца в рабочей жидкости.

Механические испытания образцов осуществлялись на универсальной испытательной установке «Devotrans» со скоростью сжатия 0,2 мм/с. Для анализа механических свойств материалов в данной работе был выбран метод диаметрального сжатия. Согласно методологии испытаний по определению прочности при диаметральном сжатии цилиндрических образцов [41] расчёт предела прочности проводили по формуле:

$$\sigma = P/S, \tag{8}$$

где P – разрушающая нагрузка, S – площадь поперечного сечения.

Растровая электронная микроскопия

Исследование структуры поверхности проводилось с помощью РЭМ Tescan Vega 3 с нанесением проводящего углеродного слоя. Были получены снимки поверхности после спекания и поверхности разрушения образцов с кратностью увеличения x150; 300; 600; 1000; 2000. По полученным снимкам рассчитано распределение зерна по размерам методом случайных секущих, а также рассчитаны значения относительной шероховатости RI и фрактальной размерности D.

Лазерная профилометрия

Для исследования поверхности использовался лазерный профилометр Uniscan OSP100A 3D Laser Profilometer. Лазерный профилометр предназначен для бесконтактного измерения профиля поверхности, формы и текстуры. С помощью лазерного датчика смещения (х-у-z) прибор фиксирует неровности поверхности в диапазоне от 10 мм до субмикрометров, на площади до 100 мм х 75 мм. Рекомендуемым расстоянием является 30 мм. От данного расстояния зависит размер пятна лазера 25; 35мм = Ø250 мкм; 30 мм = Ø30мкм.

Разрешающая способность прибора при условии минимальной скорости сканирования (0,1 мм/с) и правильной фокусировке будет равна длине волны красного лазера, т.е. ~ 670 нм.

Для количественной оценки результатов измерений с помощью лазерного профилометра используется параметр шероховатости – Ra [42 - 44].

Метод вертикальных сечений

Для получения фрактальной размерности применительно к растровым изображениям использовалась методика, реализующая «метод вертикальных сечений» [45 - 48].

Суть методики заключается в измерении отношения длины линии профиля к длине его проекции. Метод включает в себя:

1) обработку каждого изображения в растр 1024×1024 точек, рисунок 2.2, и присвоении каждой точке числового значения в зависимости от величины яркости (которая является отражением интенсивности сигнала вторичных электронов с исследуемой поверхности);



Рисунок 2.2 – Снимок поверхности MgO и усредненная кажущаяся длина

определение величины L/L₀, где L – длина линии профиля поверхности, L₀ - длина проекции этой линии на плоскость. Ln(L/L₀) принималась как индекс шероховатости (RI);

3) построение зависимости L/L₀ от изменения масштаба измерения длины профиля (ε), т.е. в двойных логарифмических координатах, которые имеют форму обратной s-образной кривой, рисунок 2.3;



Рисунок 2.3 – Фрактальный график зависимости L/L₀ от увеличения

4) вычисление фрактальной размерности D, которая определяется как тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой линейного участка соотношения $D*ln(L/L_0)~ln(\varepsilon)$. $D=1+|tg(\alpha)|$ является интегральной характеристикой поверхности [1, 46].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА ZrO₂(MgO)-MgO

3.1 Исследование объемной усадки, плотности и поровой структуры

В работе исследованы пористые керамические композиционные материалы ZrO₂(MgO) – MgO, спеченные при температуре 1600 °C. После спекания образцы имели цилиндрическую форму с диаметром 12,79±0,62 мм и высотой 4,17±0,45 мм. Время изотермической выдержки образцов составляло 10, 60, 180, 300 и 600 минут. В таблице 3.1 представлены параметры прессовок, где ρ_п – плотность, h – высота, d – диаметр, m – масса.

Таблица 3.1 – Параметры прессовок после холодного одноосного прессования под давлением 150 МПа

1104					
№	Состав	ρ _п , г/см ³	h, мм	d, мм	т, гр
1	MgO - 50 об.% СВМПЭ	1,29	6,97	20,29	2,91
2	75 мас. % MgO - 25 мас. % ZrO ₂ - 50 об. % СВМПЭ	1,27	7,03	20,30	2,88
3	50 мас. % MgO - 50 мас. % ZrO ₂ - 50 об. % СВМПЭ	1,28	6,97	20,27	2,87
4	25 мас. % MgO - 75 мас. % ZrO ₂ - 50 об. % СВМПЭ	1,46	6,25	20,25	2,94
5	ZrO ₂ - 50 об. % СВМПЭ	1,55	6,03	20,24	3,01

После спекания в разных интервалах изотермической выдержки формованные образцы имели различную плотность (р_{сп}), которая представлена в таблице 3.2.

№	Состав	Т спекания	t выдержки, мин	т, гр	ρ _{сп} , г/см ³
1	- MgO - 50 об.% СВМПЭ	1600°C	10	1,19	1,63
2			60	1,21	1,68
3			180	1,19	1,67
4			300	1,18	1,67
5			600	1,14	1,64

Продолжение таблицы 3.2

№	Состав	Т спекания	t вылержки.	т. гр	$\Omega_{\rm cm}$, $\Gamma/\rm cm^3$
			мин	, - Г	
6			10	1,19	1,94
7	75 мас. % MgO - 25		60	1,18	2,10
8	мас. % ZrO ₂ -		180	1,17	2,16
9	50 об. % СВМПЭ		300	1,18	2,27
10			600	1,18	2,29
11			10	1,21	2,13
12	50 мас. % MgO - 50		60	1,23	2,30
13	мас. % ZrO ₂ -		180	1,20	2,50
14	50 об. % СВМПЭ		300	1,22	2,48
15		1600°C	600	1,23	2,52
16		1000 C	10	1,57	2,84
17	25 мас. % MgO - 75		60	1,57	2,99
18	мас. % ZrO ₂ -		180	1,53	2,99
19	50 об. % СВМПЭ		300	1,56	3,05
20			600	1,58	3,16
21			10	1,61	3,63
22	7r0-50 of %		60	1,54	3,62
23	СВМПЭ		180	1,55	3,82
24	CDIVILIO		300	1,56	3,94
25			600	1,57	3,99

Результаты расчета объемной усадки после спекания представлены на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Объемная усадка образцов
Наибольшая усадка наблюдалась у образцов, содержащих 100 % ZrO₂ на завершающей стадии спекания, т.е. спеченных в течение 600 минут, соответственно имеющих минимальную пористость (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Средний объем порового пространства образцов в зависимости от количества MgO и времени спекания

состав t спекания	100% ZrO ₂	75 % MgO	50 % MgO	25 % MgO	100 % MgO
10 минут	36 %	43 %	51 %	51 %	55 %
60 минут	36 %	40 %	48 %	47 %	53 %
180 минут	33 %	40 %	43 %	45 %	53 %
300 минут	31 %	38 %	46 %	43 %	53 %
600 минут	30 %	36 %	43 %	42 %	53 %

Наибольшую пористость имели образцы 100 % MgO спеченные в течение 10 минут. Минимальную пористость имели образцы с содержанием 0 % MgO на заключительной стадии спекания – 600 минут.



Рисунок 3.2 – Пористость образцов в зависимости от времени спекания и количества MgO

Средний размер зерен был рассчитан с помощью РЭМ – изображений с увеличением х2000 методом случайных секущих. Результаты расчета среднего размера зерна представлены в таблице 3.4.

	10 мин	10 мин 60 мин		300 мин	600 мин
	d, мкм	d, мкм	d, мкм	d, мкм	d, мкм
MgO	4.96	6.85	7.36	12.01	15.61
75 % MgO	4.04	4.78	4.93	5.04	6.55
50 % MgO	3.87	4.43	5.31	5.35	8.59
25 % MgO	3.49	4.48	6.78	6.84	9.41
100 % ZrO2	4.98	5.51	6.33	6.72	10.15

Таблица 3.4 – Средний размер зерна

Размер зерен зависит от длительности изотермической выдержки и лежит в интервале от 1 до 40 мкм. На рисунках 3.3 – 3.4 приведены растровые изображения поверхности разрушения спеченных образцов. Из таблицы 3.4 и РЭМ-изображений на рисунках 3.3, 3.4 видно, что с увеличением длительности изотермической выдержки, средний размер зерна увеличивается в 2-3 раза. В процессе твердофазного спекания происходит рост зерен (увеличение их среднего размера) за счет рекристаллизации: осуществляется перенос вещества с частицы малого размера на частицу большего размера путем перемещения атомов через межчастичные границы. Увеличение количества и протяженности межчастичных контактов приводит к тому, что границы перемещаются с одного положения на другое, что объясняется стремлением системы перейти в более равновесное состояние с меньшей суммарной поверхностью границ.



10 мин



180 мин



60 мин



300 мин



600 мин

Рисунок 3.3 – Микроструктура образцов MgO



10 мин



60 мин



180 мин



300 мин



600 мин Рисунок 3.4 – Микроструктура образцов 50 % MgO

Поровая структура ZrO₂(MgO) – MgO представлена двумя видами пор: крупными макропорами, сформированными за счет добавления порообразователя и микропорами, образовавшимися после одноосного прессования. Изображение пористой поверхности ZrO₂ – MgO представлено на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – РЭМ – изображение поверхности шлифа ZrO₂(MgO): a) 10 минут; б) 300 минут

В объеме крупные поры образуют каналы и имеют развитую морфологию, что может объясняться испарением частиц СВМПЭ при отжиге. График зависимости размера макро- и микропор от длительности спекания и состава представлен на рисунке 3.6.

Концентрация оксида магния в составе не оказывает существенного влияния на размер пор. С увеличением длительности спекания уменьшается средний размер макропор от 47 до 15 мкм. Рост размера микропор от 3 до 8 мкм происходит за счет коалисценции и уменьшения их количества.



Рисунок 3.6 – Зависимость размера микропор (а) и макропор (б) от длительности спекания и содержания MgO

Наибольшее уплотнение в процессе спекания наблюдалось на начальной стадии (10 – 180 мин), а дальнейшая выдержка (180 – 600) приводила к незначительной усадке (в среднем 4-5 %). Полученные данные согласуются с результатами в работах [49, 50]. Это обстоятельство может объясняться формированием прочного каркаса на начальной стадии спекания за счет высокой активности нанокристаллических порошков. Каркас замедляет процесс уплотнения материала при изотермической выдержке. Вместе с тем происходит увеличение прочности связей по границам зерен.

Рост зерна происходит за счет рекристаллизации. При достижении некоторого среднего размера, увеличение зерна может замедляться из-за тормозящего влияния пор на перемещение межзеренных границ [40]. Тем не менее заданная температура спекания достаточна для последующего медленного протекания диффузии через границы зерен и незначительной усадки образцов.

3.2 Исследование предела прочности

Исследование предела прочности проводились в соответствии с ГОСТ 10180-2012 и [41]. Предел прочности определялся с помощью универсальной испытательной машины (GP DLC, Devotrans) одноосным сжатием цилиндрических образцов до полного разрушения с постоянной скоростью движения верхней сжимающей пластины 0,2 мм·с⁻¹. Рисунок 3.7 показывает зависимость предела прочности от состава.



Рисунок 3.7 – Предел прочности керамик в зависимости от концентрации MgO и длительности спекания

Из рисунка 3.7 видно, что предел прочности пористой керамики уменьшается с увеличением количества MgO в составе в среднем от 19 до 3 МПа.

Влияние содержания MgO в ZrO₂ и длительности спекания на прочностные характеристики также исследовались в [51]: предел прочности возрастал с увеличением концентрации MgO до 20%, а затем снижался. ZrO₂– MgO является системой с ограниченной растворимостью [52] и при достижении предела растворимости дальнейшее увеличение доли MgO приводит к выделению MgO в свободном виде, что оказывает влияние на предел

прочности, поскольку спеченные индивидуальные оксиды характеризуются более крупными зернами [53]. Максимальное и минимальное значения составляли 24 и 6 МПа соответственно. Снижение прочности с увеличением длительности спекания может быть связано в том числе с увеличением размера зерен.

Снижение прочности керамик с увеличением объема порового пространства было показано в работе [54]. Образцы диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 , были также получены методом холодного одноосного прессования, спечены в интервале температур 1200–1600 °C со временем изотермической выдержки от 10 минут до 10 часов. Пористость образцов составляла 10–60%. Для пористых образцов предел прочности уменьшался с увеличением пористости и находился в интервале от 10 до 100 МПа.

В работе Е. Калатур [55] исследовались механические характеристики пористых керамик на основе ZrO₂ (3 мол.% MgO) и ZrO₂ (3 молл.% Y₂O₃). Образцы ИЗГОТОВИЛИ прессованием И последующим спеканием при гомологических температурах в диапазоне от 0,63 до 0,56 с изотермической выдержкой от 1 до 5 часов. Пористость ZrO₂(MgO) и ZrO₂(Y₂O₃) варьировалась от 15 до 45% и от 30 до 80% соответственно. Увеличение пористости керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с бимодальным распределением пор по размерам от ~30% до 80% приводит к снижению предела прочности с примерно с 400 до 100 МПа. В керамике ZrO₂ (MgO) увеличение пористости от примерно ~15% до 45% приводило к снижению пределу прочности от 1200 до 200 МПа.

3.3 Исследование шероховатости поверхности

Размеры полученных профилограмм составляли 1x1, 2x2, 1x6 мм. Установленная скорость сканирования - минимальная: 0,1 мм/с. Число проходов зависит от установленной области сканирования. Общее количество точек на минимальном участке 10², т.е. 10 точек/мм.

На рисунке 3.8 представлены изображение карты области сканирования 1х6 мм и линейное изображение профиля поверхности, соответствующее последней линии измерения (первая линия снизу по оси х правого рисунка). формируемые профилометром.



Рисунок 3.8 – Профиль поверхности разрушения MgO, 10 минут, Uniscan OSP100A: а) линейное изображение; б) карта области сканирования

По результатам исследования поверхности были построены графики зависимости шероховатости от состава и времени спекания и представлены на рисунке 3.9.

Помимо полученных Ra с помощью метода лазерной профилометрии и RI из анализа растровых снимков, исследованы карты, рисунок 3.8б, которые также отражают высоту точек поверхности. График зависимости RI, полученной по картам профилометра от состава и длительности спекания, представлен на рисунке 3.9а.

В ходе спекания на начальной стадии происходит формирование развитой поверхности ввиду образования большого количества связей между частицами, что приводит росту шероховатости поверхности разрушения. На завершающей стадии (600 минут) протекает процесс коалесценции пор и одновременный рост зерен, что должно приводить к снижению шероховатости.







Рисунок 3.9 – Шероховатость поверхности разрушения: а) RI, профилометр; б) RI, РЭМ – изображения; в) Ra, мкм, профилометр

Из графика на рисунке 3.9в видно, что шероховатость увеличивается с увеличением длительности спекания и увеличением содержания в составе MgO. Во всех зависимостях (рисунки 3.9а,б,в) схожая зависимость шероховатости от концентрации MgO в составе образцов может объясняться уменьшением плотности образца.

Наблюдается существенная разница между Ra и RI в характере зависимости. Белые пористые керамические материалы могут быть прозрачными для лазера датчика, работающего на отражение с длиной волны ~ 670 нм. В работе [57] было установлено, что исследование ZrO₂ – керамик оптическими методами затруднено из-за поглощения материалом лазерного излучения. ZrO₂ оптически прозрачен в видимой и инфракрасной области до 10 мкм. Как, например, керамика на основе Al₂O₃ прозрачна для длины волны 1064 нм [58].

В ходе работы было обнаружено, что пучок лазера поглощается образцом, не отражаясь от наружной части поверхности, в результате можно

было наблюдать такие карты как на рисунке 3.10. Соответственно, неточности порядка 6000 – 7000 мкм приводят к искажению Ra.



Рисунок 3.10 – Карта области сканирования MgO, 10 минут

Исследовав не абсолютные значения шероховатости, а относительные, которые отражает RI, полученный в результате анализа растровых снимков и карт областей сканирования, возможно получить зависимости схожего характера. Разница между RI, полученного двумя методами может возникать из-за разной разрешающей способности приборов (для профилометра ~ 0,6-1 мкм, для РЭМ ~ 450 нм при кратности увеличения x600). RI увеличивается вплоть до промежуточной стадии спекания, затем снижается, как и на рисунке 3.10. На начальной стадии спекания, когда возникает большое количество межчастичных контактов, происходит интенсивная объемная усадка и уменьшение среднего размера макропор, формируется развитая поверхность, что ведет к росту шероховатости. Максимальная шероховатость наблюдается при спекании от 180 до 300 минут, что соответствует промежуточной стадии спекания, которая характеризуется перемещением межзеренных границ и При переходе со второй стадии усилением контактов. спекания на завершающую, в течение которой уменьшается средний размер макропор, шероховатость увеличивается размер зерен, поверхности уменьшается.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что RI отражает стадии твердофазного спекания.

3.4 Исследование фрактальной размерности

Значения фрактальной размерности, полученной с помощью метода вертикальных сечений, реализованного в Visual Basic for Applications, представлены в таблице 3.5 и рисунке 3.11.

Таблица 3.5 – Фрактальная размерность D

Полированная поверхность				Поверхность разрушения						
MgO	10	60 MIII	180	300	600	10	60	180	300	600
%	МИН	оо мин	МИН	МИН	МИН	МИН	МИН	МИН	МИН	МИН
100	1.054	1.1002	1.018	1.032	1.058	1.051	1.118	1.485	1.374	1.293
75	1.044	1.023	1.045	1.033	1.104	1.053	1.128	1.365	1.352	1.271
50	1.057	1.001	1.057	1.048	1.144	1.042	1.119	1.481	1.259	1.251
25	1.023	1.015	1.045	1.034	1.045	1.048	1.102	1.477	1.238	1.161
0	1.024	1.0005	1.096	1.045	1.012	1.047	1.082	1.306	1.197	1.215



Рисунок 3.11 – Зависимость фрактальной размерности поверхности разрушения от состава и длительности спекания

Увеличение фрактальной размерности наблюдается при спекании образцов в интервале от 10 до 180 минут, последующее спекание с выдержкой до 300 минут приводит к снижению D без существенных изменений при дальнейшем спекании. Аналогичный характер зависимости наблюдается у RI. Увеличение фрактальной размерности также происходит вместе с увеличением содержания MgO в составе образцов, что может объясняться появлением большего количества трещин и фрагментов зерен. Ранее связь фрактальной размерности и шероховатости поверхности исследована в работах [58–61], и вне зависимости от типа поверхности наблюдается общая тенденция: фрактальная размерность увеличивается с увеличением шероховатости поверхности как Ra, так и RI.

Фрактальная размерность является характеристикой более чувствительной к микроструктуре поверхности и характеру распространения трещин, чем шероховатость, так как оценивается по снимкам, полученных при разном Изменение фрактальной размерности происходит вместе с увеличении. изменением интеркристаллитного характера разрушения на транскристаллитный. Также В [61] подтверждается, что фрактальная характеру размерность является параметром чувствительным К распространения трещин: интеркристаллитное разрушение материала характеризуется наибольшей фрактальной размерностью.

Таким образом можно говорить о связи шероховатости поверхности и фрактальной размерности, которые в свою очередь отражают стадии твердофазного спекания пористого керамического композита ZrO₂(MgO) – MgO.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа
4БМ8И

ФИО Зенкиной Юлии Александровне

школа	ИШНИ	Отделение школы (НОЦ)	OM	
Уровень образования	MARHAMAN		22.04.01 Материаловедение	
	магистратура	паправление/специальность	и технологии материалов	

И	Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и						
pe	сурсосбережение»:						
1.	Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Исследования проводились на базе лаборатории ИФПМ СО РАН и лаборатории НИИ ТПУ. В исследовании задействованы 2 человека: магистрант-исполнитель, научный руководитель. Бюджет проекта не более 500 тыс. руб., в т. ч. расходы на заработную плату – не более 184 тыс. руб.					
2.	Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность». Значение интегрального показателя ресурсоэффективности – не менее 4,4 баллов из 5.					
3.	Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Общая система налогообложения, отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ					
Π	Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:						
1.	Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Анализ потенциальных потребителей результатов исследования, конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения; SWOT-анализ.					
2.	Разработка устава научно-технического проекта	Составлен SWOT-анализ проекта, выявлены его сильные и слабые стороны					
3.	Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Разработан календарный план реализации этапов проекта с разделением обязанностей исполнителей. Рассчитан общий бюджет проекта, включающий расходы на материалы, оборудование, командировочные расходы и оплату труда исполнителей.					
4.	Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Определение ресурсной и финансовой эффективности НТИ					
Пе	речень графического материала (с то	чным указанием обязательных чертежей):					
1.	«Портрет» потребителя результатов НТИ						
2. 3.	Оценка конкурентоспособности технических Матрица SWOT	а решений					
4.	График проведения и бюджет НТИ						

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	Должность ФИО		Подпись	Дата	

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Зенкина Юлия Александровна		

ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВ-НОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Целями данного раздела является оценка перспективности научно исследовательского проекта, разработка плана по созданию и реализации услуг, изучить основы организации предпринимательской деятельности. Создание нового продукта или услуг - ответственный шаг, совершая который необходимо учитывать многие факторы, такие как потребности покупателей и их предпочтения, конкурентная среда, затраты на создание торгового предложения.

В настоящей диссертации реализован и опробован метод фрактального анализа поверхности пористого керамического материала. Данный метод используется как дополнительный для характеристики рельефа единым параметром D. Преимущество метода заключается в независимости результата от разрешающей способности используемого измерительного прибора. Исследуемый материал ZrO₂(MgO)-MgO является биокерамикой. Биокерамики - широкий класс неорганических неметаллических материалов, которые представляют интерес для биомедицины в качестве остеозамещающего материала.

4.1 Предпроектный анализ

Потенциальные потребители результатов исследования

Одной из причин потери трудоспособности являются заболевания и посттравматические состояния, сопряженные с необходимостью реконструкции и замещения участков костной ткани, протезирования фрагментов опорнодвигательного аппарата. С точки зрения биохимической совместимости с организмом, при протезировании наиболее предпочтительны материалы, относящиеся к классу керамик [62 – 64]. Таким образом, основным потребителем в данном случае будут являться люди, нуждающиеся в

остеимплантации для поддержания жизнедеятельности и нормального функционирования организма.

Материал Биологический компонент		Типичные области применения			
Фосфат кальния	Биосовместимый, чаще	Замена костей, покрытие			
Фосфат кальция	резорбируемый	имплантов			
Биостекла	Биосовместимый, чаще резорбируемый	Замена костей			
Al ₂ O ₃	Биосорместимий	Малоразмерные импланты:			
	нерезорбируемый	головки и чашечки суставов в			
	перезоройруемый	эндопротезах, заменители зуба			
		Малоразмерные импланты:			
	Биосовместимый	головки и чашечки суставов в			
ZrO_2	нерезорбируемый	эндопротезах, штифты корня			
	перезоропруемый	зуба, реконструкция челюстно-			
		лицевой области			
Стеклокерамики	Биосовместимый,	Зубиад техника			
Стеклокерамики	нерезорбируемый	Зубная техника			

Таблица 4.1 - Керамики, применяемые в медицине

Потенциальная емкость рынка – размер рынка, основанный на максимальном уровне развития спроса на товар или услугу среди потребителей.

Фактическая или реальная емкость рынка – размер рынка, основанный на текущем уровне развития спроса на товар или услугу среди населения [65]. Данные по емкости рынка представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 –	Объемы	мирового	рынка	биоматериалов	и некоторых	изделий на
их основе						

Объект	Объем рынка, млрд \$	Ежегодный рост, %	Источник
Биоматериалы	62,1 (2015)	+ 10.2	[ResearchMarket, 2016]
	115,2 (2020)	+10,3	[MarketInteligence, 2016]
Импланты	70,8 (2015)	10.3	[Alliad Market Research 2016]
	115,8 (2020)	+10,3	[Amed Market Research, 2010]
Катетеры	70,8 (2015)	+10,6	[Allied Market Research, 2016]
Материалы для клеточной	11,9 (2015)	121.0	[SmitheryApex 2016]
и тканевой инженерии	45,5 (2022)	+21,0	[Smither yApex, 2010]

Перспективность использования керамики на основе ZrO₂ обуславливается уникальными свойствами, которые удовлетворяют требованиям к остеозамещающим материалам: биологическая совместимость, химическая инертность, механическая совместимость с костной тканью,

устойчивость к окислению, близость значений прочностных и упругих характеристик к характеристикам костной ткани. Магний, находясь в составе имплантата, участвует в процессах синтеза протеинов и ДНК способен ускорять регенерацию костной ткани в приконтактной области.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентов – это получение конкретной информации о деятельности предприятий, занимающих аналогичную или схожую нишу, работа которых может повлиять на продажи.

Безусловно, каждой компании нужно отслеживать конкурентную среду, в которой она осуществляет свою деятельность. Однако цели мониторинга всегда определение ценовой политики, разработка разные: стратегии позиционирования, уникального торгового предложения (УТП), расширение прочее. Детальный анализ товарного ассортимента И конкурирующих разработок необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают постоянном Такой анализ В движении. помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Целью конкурентов преимуществ анализа является выявление изделий конкурентами. изготавливаемых перед Анализ конкурентов представлен в таблицах 4.3, 4.5. Главными реальными конкурентами являются, в основном, зарубежные материалы немецкого, швейцарского, американского и английского производств (Zimmer, Aesculap, B. Braun, Smith & Nephew, DePuy, Stryker и др.).

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках.

– технические характеристики разработки;

- конкурентоспособность разработки;

– бюджет разработки, уровень проникновения на рынок.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. В таблице 4.3 приведена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений.

Критерии оценки	Вес крите-	Баллы			Конкуренто- способность		
	рия	Бф	$\mathbf{F}_{\kappa 1}$	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Удобство в эксплуатации							
(соответствует требованиям потребителей)	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
2. Энергоэкономичность	0,05	4	4	5	0,20	0,20	0,25
3. Надежность	0,2	5	5	5	1,00	1,00	1,00
4. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
5. Безопасность	0,25	5	4	4	1,25	1,00	1,00
Экономические к	ритерии оп	енки э	ффект	ивност	Ъ		
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	5	4	4	0,25	0,20	0,20
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
3. Цена	0,1	2	3	5	0,20	0,30	0,50
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	4	4	3	0,40	0,40	0,30
 Финансирование научной разработки 	0,1	5	4	3	0,50	0,40	0,30
Итого	1	43	41	42	4,45	4,15	4,20

Таблица 4.3 – Оценочная карта

 Φ – импланты на основе ZrO₂; K₁ – импланты на основе Al₂O₃, K₂ – металлические импланты.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 4.3, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$\mathbf{K} = \sum \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{B}_i \,, \tag{9}$$

где К – конкурентоспособность научной разработки или конкурента, B_i – вес показателя (в долях единицы), Б_i – балл i-го показателя.

Из таблицы 4.3 видно, что разрабатываемый продукт наиболее конкурентоспособен, по сравнению с конкурентной продукцией, за счет таких показателей, как на безопасность, конкурентоспособность. Однако исследуемый образец уступает в стоимости изготовления. Следовательно, для того чтобы удержать данный продукт на рынке в будущем необходимо искать пути удешевления производства, а также снизить уровни шумов.

4.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Суть анализа заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Результаты SWOT-анализа представлены в таблицах 4.4, 4.5.

	Сильные стороны научно-	Слабые стороны научно-
	исслеловательского	исслеловательского
	проекта:	проекта:
	S1. Высокая химическая и	W1. Сравнительно слабая
	коррозионная стойкость	экономичность
	материала	
	S2 Yopoulag	
	52. Лорошая	
	оиосовместимость материала	сравнению с другими
	с организмом человека,	технологиями.
	минимальные аллергические	
	реакции по сравнению с	
	металлами	
	S3.Экологичность	
	технологии создания	
	S4. Высокая	
	конкурентоспособность	
	продукта	
	S5. Лучшие механические	
	свойства пористого ZrO ₂ по	
	сравнению с пористым Al ₂ O ₃	
Возможности:	Благодаря сочетанию	Для уменьшения
О1. Использование	свойств пористого ZrO ₂ -MgO	значимости слабых сторон
инновашионной	высока вероятность спроса	проекта. таких как низкая
инфраструктуры ТПУ	на новый пролукт и высокую	экономичность и высокая
О? Появление	конкурентоспособность с	стоимость произволства
лополнительного спроса на	возможными аналогами	необхолимы новые
цовый пролукт		
O_3 Порициание стоимости		инновационные решения
		для решения проолем с
конкурентных разработок		экономичностью
X 7	D	производства.
угрозы:	в случае выхода	в следствие низкои
П. Отсутствие спроса на	керамических изделии на	экономичности и высокои
новые технологии	рынок можно столкнуться с	стоимости производства
Т2.Несвоевременное	низким спросом из-за	при выходе на рынок
финансовое обеспечение	высокой стоимости.	возможно столкновение с
научного исследования со		увеличением конкуренции,
стороны государства		а также отсутствием спроса.
ТЗ.Увеличение		Для повышения
конкуренции		конкурентоспособности
		необходимо снижать
		себестоимость.

По полученным данным можно сделать следующие выводы, что возможности, совместно с сильными сторонами, благоприятствуют развитию спроса на исследованный материал. Возможные угрозы: итоговая высокая

стоимость, сильные конкуренты, которые уже много лет существуют на рынке. SWOT - анализ основных конкурентов представлен в таблице 4.5.

Название	Сильные стороны	Слабые стороны	Возможности	Угрозы
Zimmer				T1.
DePuy			O1.	Значительные
Stryker			Использование	изменения в
		W1. Высокий	европейских	курсах валют и
		ценовой вход на	технологий и	резкое падение
	S1. Развитая	российский	разработок	спроса за счет
	дистрибьютерская	рынок за счет	О2. Снижение	отсутствия
	сеть	пошлин и	стоимости	покупательской
	S2. Узнаваемость	стоимости	изделий за	способности
Aesculap, B.	брендов	транспортировка	счет большого	Т2. Ухудшение
Braun	S3. Партнерство с	W2. Длительный	спроса в	политических и
	клиниками	срок поставок и	странах, в	экономических
		общения с	которых	отношений в
		производителем	отсутствуют	странах и,
			качественные	следовательно,
			аналоги	запрет
				торговли

Таблица 4.5 – SWOT - анализ конкурентов

Так как вышепредставленные компании являются ведущими, то основные ключевые пункты в SWOT - анализе будут общими.

4.4 План проекта

В рамках планирования научного проекта по исследованию поверхности пористого керамического материала необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы (таблица 4.6).

	TC V	
Таблица 4.6 –	Календарныи	план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, календарные дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Разработка технического задания на НИР	10	04.09.2018	14.09.2018	руководитель
2	Анализ технического задания	10	14.09.2018	26.09.2018	исполнитель
3	Обзор литературы по теме исследования	37	26.09.2018	01.11.2018	исполнитель
4	Реализация метода «вертикальных сечений» в VBA на базе Excel	30	02.11.2018	06.12.2018	руководитель, исполнитель
5	Создание образцов и их подготовка	20	07.12.2018	29.12.2018	исполнитель
6	Подготовка РЭМ- изображений	15	15.01.2019	31.01.2019	исполнитель, руководитель
7	Анализ поверхности образцов с помощью лазерного профилометра	100	01.02.2019	02.07.2019	исполнитель
8	Анализ РЭМ-изображений и обработка результатов	30	02.07.2019	13.08.2019	исполнитель,
9	Сдача отчета о работе	10	03.09.2019	17.09.2019	исполнитель руководитель
	Итого:	267			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в виде таблицы (таблица 4.7) с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 4.7 – Диаграмма Ганта

	т											Π	род	цол	ЖИ	те:	пы	10C'	ТЬ	pac	бот	Ы									
Код	1 к, кап	C	ент	.,	0	кт	.,	H	ояб	5.,	Д	цек	.,	Я	HB	••	þ	рев	••	Μ	lap	г,	а	пр	.,	N	лай	ĺ,	I	1ЮН	ίь,
	TU		18			18			18			18			19			19			19			19			19			19)
	дн	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	10																														
2	10																														
3	42			N																											
4	30										Z																				
5	20																														
6	15														1																
7	100																	////													
8	30																														
9	10																														

Продолжение таблицы 4.7 – Диаграмма Ганта

Кол	Τк,							Прод	долж	ител	ьност	гь ра	боты			5., 19 дек, 19. 3 1 2 3			
код	кал	ИН	оль,	19	a	вг., 1	9	ce	нт., 1	9	0	кт., 1	9	НС	ояб.,	19	Д	ек, 1	9.
	ДН	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	10																		
2	10																		
3	42																		
4	30																		
5	20																		
6	15																		
7	100	0																	
8	30																		
9	10																		
	- руководитель 🥢 - исполнитель																		

Сетевой график – графическое отображение комплекса работ по теме с установленными между ними взаимосвязями. В связи с тем, что работы согласно календарному плану производятся последовательно, то необходимости в составлении сетевого графика нет.

4.5 Бюджет научного исследования Сырье, материалы и покупные изделия

Стоимость всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ формируется исходя из приобретения и платы за транспортировку. Транспортно-заготовительные расходы принимаются в пределах от 3 до 5 % от цены материалов (в данной

работе 3%). В том случае, если расходы, связанные с доставкой материальных ресурсов незначительны, то их можно опустить. Стоимость сырья, материалов, комплектующих изделий приведена в таблице 4.8.

Таблица	4.8	—	Сырье,	материалы,	комплектующие	изделия	И	покупные
полуфабр	оикатн	Ы						

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Персональный компьютер	1	30 000	30 000
Инвентарь для изготовления материала (пинцет, ступка для смешивания)	1	2 000	2 000
Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Порошок ZrO ₂ (MgO)	0,1 кг	5 000	5 000
Порошок MgO	0,1 кг	3 000	3 000
Порошок СВМПЭ	0,1 кг	2 000	2 000
Этиловый спирт	250 мл	100	250
Канцелярские принадлежности	1	1 000	1 000
Всего за материалы	•		43 250
Транспортно-заготовительные р	асходы (3%	(0)	1 297,5
Итого по статье См			44 547,5

Специальное оборудование для научных работ

К статье затрат на приобретение различного оборудования учитываются затраты на покупку и эксплуатацию специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов и устройств).

Поскольку при выполнении данного проекта использовалось оборудование, уже имеющееся в лаборатории, его стоимость будет учитываться в виде амортизационных отчислений.

Амортизационные отчисления рассчитываются по формуле:

$$C_A = \frac{\Phi_{nep}H_a}{100\%},\tag{10}$$

Где
 $\Phi_{\rm пер}$ — первоначальная стоимость оборудования;
 ${\rm H}_{\rm a}$ — норма амортизации.

Норма амортизации рассчитывается по формуле:

$$H_{A} = \frac{100\%}{T_{c\pi}},$$
 (11)

Где Тсл - срок службы оборудования, мес.

-								
Nº	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборуд ования	Фпер, тыс.руб.	Тсл, мес.	На, % в мес.	Са в месяц, тыс. руб	Период реализац ии, мес	Са за весь период, тыс.руб.
1.	Лазерный профилометр	1	1 500	120	0,83	12,45	1	12,45
2.	РЭМ	1	14 000	240	0,42	58,2	0,1	5,82
3	Электронные весы	1	10,50	60	1,67	0,18	1	0,18
4	Электрическая печь	1	544	120	0,83	4,52	1	4,52
5	Гидравлический пресс	1	61	360	0,27	0,51	1	0,17
6	ПК	1	30	120	0,3	0,09	0,1	0,01
7	Вытяжка	1	15	120	0,15	0,023	0,1	0,002
Ит	0Г0:							23,15

Таблица 4.9 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

Основная заработная плата

В данную статью включается заработная плата всех лиц, участвующих в выполнении проекта, а также премии доплаты и дополнительная заработная плата. Заработная плата определяется по формуле:

$$C_{3\Pi} = 3_{\rm och} + 3_{\rm don}, \tag{12}$$

где З_{осн} – основная заработная плата; З_{доп} – дополнительная заработная плата.

В свою очередь основная заработная плата рассчитывается как:

$$\mathbf{3}_{\mathrm{och}} = \mathbf{3}_{\mathrm{dH}} * \mathbf{T}_{\mathrm{pab}},\tag{13}$$

где З_{осн} – основная заработная плата одного работника; Т_{раб} – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дней. З_{дн} – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$3_{\rm dh} = \frac{3_{\rm M} * M}{F_{\rm d}},$$
 (14)

где 3_м− месячный должностной оклад работника, руб; М – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 48 раб. дней М=10,4 месяца, 6-дневная неделя. F_д – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Баланс рабочего време	ени
--------------------------------------	-----

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	15	15
Потери рабочего времени		
отпускневыходы по болезни	48	48
Действительный годовой фонд рабочего времени	250	250

Месячный должностной оклад работника:

$$3_{\rm M} = 36^* kp, \tag{15}$$

где 36 – базовый оклад, руб; kp– районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Зб, руб.	kp	Зм, руб	Здн, руб.	Тр, раб.дн	Зосн, руб.
Руководитель	23264,86	1,3	30 244,32	1 258,16	103	129 590, 48
Исполнитель	1854	1,3	2 410,20	100,26	300	30 078

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Данная статья включает выплаты, предусмотренные законодательством о труде, эти выплаты составляют 10-15% от суммы основной заработной платы персонала, занятого реализацией проекта:

$$3_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} * 3_{\text{осн}},$$
 (16)

Где З_{доп} – дополнительная заработная плата, руб; k_{доп} – коэффициент дополнительной зарплаты; З_{осн} – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.12 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Заработная плата	Руководитель	Исполнитель
Основная зар. плата	129 590,48	30 078
Дополнительная зарплата	19 438,57	4 511,7
Зарплата исполнителя	149 029,05	34 589,7
Итого по статье Сзп		183 618,75

Таблица 4.12 – Заработная плата исполнителей НТИ

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{BHe6}} = k_{\text{BHe6}} * (3_{\text{och}} + 3_{\text{JOII}}), \qquad (17)$$

где k_{внеб} – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Итого 30% от суммы затрат на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением НИР:

Научные и производственные командировки

Данная статья расходов включает оплату командировок, связанных с выполнением проекта, в среднем эта сумма рассчитывается как 10% от основной и дополнительной заработных плат:

$$C_{KOM} = k_{KOM} * (3_{OCH} + 3_{JOH}),$$
 (18)

Где k_{внеб} – коэффициент затрат на командировочные расходы.

С_{ком}=0,1*183 618,75 руб. = 18 361,88 руб.

Накладные расходы

Данная статья расходов включает затраты на хозяйственное обслуживание и управление, содержание, эксплуатацию и ремонт оборудования, а также инвентаря. Данные расходы рассчитываются как:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} * (3_{\text{осн}} + 3_{\text{доп}}),$$
 (19)

Где k_{накл} – коэффициент накладных расходов.

По отдельным статьям затрат вычисляется плановая себестоимость НИР (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Калькуляция плановой себестоимости НИР

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
Сырье, материалы, покупные изделия	44 547,5
Специальное оборудование для научных работ	23 150
Заработная плата	183 618,75

Продолжение таблицы 4.13

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
Отчисления на социальные нужды	55 085,63
Научно-производственные командировки	18 361,88
Накладные расходы	146 895
Итого себестоимость НИР	471 658,76

4.6 Разделение производственных работ на этапы и калькуляция расходов

Для правильного планирования, финансирования и определения трудоемкости выполнения производственных работ необходимо выделить определенные этапы. Под этапом понимается крупная часть работы, которая имеет самостоятельное значение и является объемом планирования и финансирования. Для того чтобы изготовить изделие необходимо:

- 1. Определение количества необходимого сырья, его подготовка.
- 2. Формование изделия.
- 3. Спекание, контроль качества.
- 4. Стерилизация изделия.
- 5. Упаковка и маркировка.

Работу выполняют 2 человека: инженер и технолог. В таблице 4.14 приведены перечень работ, выполняемых на базе ИФПМ СО РАН, распределение исполнителей и сумм, затрачиваемых на проведение работ.

Требования к помещению:

- 1. Потолки высотой от 2,5 м.
- 2. Хорошее освещение.
- 3. Электросеть, кондиционирование, водоснабжение.
- 4. Основное рабочее место должно быть отделено от подсобных комнат.

N⁰	Наименование оборудования	Цена, руб.	кВт	ед оборуд.	t _{знач} , часов	Затраты, руб
1	Высокотемпературная печь	2,7	10	1	10	270
2	Лабораторные весы ВЛЭ - 250	2,7	0,3	1	5	4,05
3	Гидравлический пресс	2,7	2,5	1	8	54
4 Микроскоп		2,7	10	1	5	135
5	ПК	2,7	0,3	1	20	16,2
6	Вытяжка	2,7	0,3	1	40	32,4
7	Установка гамма-излучения	2,7	10	1	4	108
					Итого:	619,65

Таблица 4.14 – Затраты на электроэнергию

Затраты на амортизацию рассчитываются по следующей формуле:

$$\mathbf{3}_{\mathrm{aMOPT}} = (\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{F} \mathbf{\Phi}) / (\mathbf{F} \mathbf{H} \cdot \mathbf{F} \mathbf{c} \mathbf{c}), \tag{20}$$

где Ц – цена оборудования, р.; Fн – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч; Fcc – срок службы оборудования, год; Fф – фактическое время занятости оборудования в выпускной квалификационной работе, ч.

Fн = 365 – 104 – 11 = 250 дней = 2000 ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 4.15. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Nº	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудо вания	Ц, тыс.руб.	Fcc, год.	На, % в мес.	Fф, ч	З _{аморт} ., руб.
1	РЭМ	1	14 000	20	0,83	3	1 050
2	Электронные весы	1	10,50	5	1,67	5	5,25
3	Электрическая печь	1	544	10	0,83	10	272
4	Гидравлический пресс	1	61	30	0,27	8	8,13

Таблица 4.15 – Амортизация оборудования

Продолжение таблицы 4.15

No	Наименование	Кол-во	Ц,	Fcc,	На, % в	Fd u	З _{аморт} .,
JNO	оборудования	единиц	тыс.руб.	год.	мес.	гψ, ч	руб.
5	Установка	1	500	30	0,2	4	33,3
	гамма-излучения						
6	Вытяжка	1	15	10	0,15	40	30
7	ПК	1	30	10	1,3	10	15
Итого:					1 413,72		

Расход холодной и горячей воды

Согласно ТКП 45-4.01-52-2007 в таблице Б.1, пункт 16, норма потребления 32 л в час. Общее количество часов, затрачиваемых на изготовление одно изделие = 40 ч. 32 л * 40 ч = 1280 л = 1,28 м³. Сумма оплаты за ГВС: 0, 0467 Гкал/м³ · 1,28 м³ · 1211, 33 руб. /Гкал = 72,41 руб.

Название	Сумма, руб.	Платежи	Ответственный за работы
1. Сырье + 1% неучтенные расходы:	18 250	В ср. на одно изделие	Инженер,
- ZrO ₂ (MgO)	10 000	0,2 кг	Технолог
- MgO	6 000	0,2 кг	
- СВМПЭ	2 000	0,1 кг	
- Спирты	250	250 мл	
2. Упаковка и маркировка (стоимость кейса)	3 000	За единицу	Инженер
3. Расходы на транспортировку	2 000	В ср. за единицу	
4. Расходы на оплату труда	11 632,72	Исходя из затраченного времени. Составляет ~40 ч. на одно изделие	Инженер, технолог
5. Отчисления в ВФ	3489,73	Ежемесячно	Инженер, технолог

Таблица 4.16 -	Основные	расходы
----------------	----------	---------

Продолжение	таблицы 4.16
-------------	--------------

Название	Сумма, руб.	Платежи	Ответственный за работы
6. Амортизация оборудования	1 413,72	За ед. изделия	
7. Расход на ремонт и обновление ОС	420	На ед. изделия *0,1% от стоимости изделия	
8. Расходы на канцелярию	1 000	Ежемесячно	
9. Электроэнергия	619,65	На ед. изделия	Инженер, технолог
10. Водоснабжение	72,41	На ед. изделия	Инженер, технолог
Итого	41 898		

В итоге сумма основных расходов при изготовлении одного изделия составляет в среднем 42 тыс. руб.

В данной главе проведен анализ существующего рынка, определены основные потребители, проведен SWOT - анализ, в ходе которого были выявлены сильные и слабые стороны проекта. Исследование имеет ряд значительных преимуществ, угрозы для внедрения проекта не ставят под угрозу возможность его реализации.

Для лучшего планирования проведения работ и реализации труда исполнителей была построена диаграмма Ганта, которая наглядно иллюстрирует какое время необходимо затратить для осуществления НИР, в общем время реализации проекта составило 257 дней. Также была определена смета научного исследования, выявлены основные статьи расходов. Примерная сумма для осуществления НИР составила 472 тыс. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы структура поверхности и механические свойства пористой керамики на основе ультрадисперсных плазмохимических порошков ZrO₂(MgO) с добавлением MgO в различных концентрациях. Поровая структура была сформирована с помощью введения порообразующей добавки (СВМПЭ) в исходные порошковые составы. Образцы спекались в широком интервале изотермической выдержки от 10 до 600 минут при 1600 °C.

В ходе выполнения работ показано, что при одноосном формовании порошков под давлением 150 МПа и после спекания, можно получить материал с пористостью от 30 до 55%. Средний размер макро- и микропор изменялся в зависимости от длительности изотермической выдержки: увеличение длительности приводило к уменьшению макропор от 45 до 15 мкм и к увеличению размера микропор от 3 до 8,8 мкм. Изменение концентрации MgO в составе не оказывало существенного влияния на размеры пор.

Предел прочности пористых керамик изменялся с изменением концентрации MgO: увеличение концентрации MgO от 0 до 100 % в композиционной смеси снижает прочность в среднем от 19 до 3 МПа. Увеличение длительности изотермической выдержки также приводит к снижению предела прочности. Что может быть связано с выделением доли MgO в свободном виде после достижения предела растворимости и увеличением размера зерен.

Была определена среднеарифметическая шероховатость поверхности образцов методом лазерной профилометрии и RI методом вертикальных сечений. Зависимость индекса шероховатости от состава и параметров спекания имеет характер, аналогичный такой же зависимости шероховатости, измеренной с помощью лазерной профилометрии. Увеличение длительности изотермической выдержки от 10 до 300 минут приводит к росту RI, выдержка от 300 до 600 минут снижает шероховатость. При изотермической выдержке от

10 до 300 минут во время спекания происходит интенсивная объемная усадка, уменьшение среднего размера макропор, увеличение среднего размера микропор, что приводит к росту шероховатости. Шероховатость достигает своего максимального значения при выдержке в 300 минут, на промежуточной спекания, которую можно охарактеризовать перемещением стадии межзеренных границ и усилением контактов. В течение завершающей стадии спекания протекает процесс коалесценции пор и одновременный рост размера зерна, что приводит к снижению шероховатости поверхности. Однако наблюдалась существенная разница между Ra и RI в характере зависимости, возникающая из-за прозрачности белых циркониевых керамик в видимой и инфракрасной области.

Фрактальная размерность изменяется согласно стадиям твердофазного спекания ZrO₂ – MgO: увеличение D, также как и RI, происходит во время зарождения межзеренных связей и интенсивной объемной усадки, однако, достигает своего максимума к 180 минутам, при переходе на промежуточную стадию спекания, что свидетельствует о формировании максимально развитой Затем К завершающей фрактальная поверхности. стадии размерность приблизительно незначительно снижается И остается одинаковой при дальнейшем Увеличение фрактальной спекании. размерности также происходит вместе с увеличением содержания MgO в составе образцов, что может объясняться появлением большего количества трещин и фрагментов зерен.

Список публикаций

- Исследование поровой структуры в керамике ZrO₂-MgO методом измерения фрактальной размерности / Ю.А. Зенкина, А.С. Буяков // Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса, г. Томск, 30 сентября-5 октября 2019 г. – Томск, 2019. – 214-215 с.
- 2. Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого ZrO₂-MgO/ А.С. Буяков, Ю.А. Зенкина, С.П. Буякова, С.Н. Кульков// International Workshop "Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems"; Международная конференция "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций"; VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 50-летию основания Института химии нефти" Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа": тезисы докладов. – Томск, 2019. – С. 46.
- Исследование структуры композита ZrO₂-MgO методом фрактального анализа / Ю.А. Зенкина, А.С. Буяков // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения: сборник научных трудов, г. Томск, 21 сентября- 25 сентября 2020 г. – Томск, 2020.
Список использованной литературы

- Иванова, В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении: монография / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев; под редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Наука, 1994. – 382 с.
- 2. Mandelbrot, B.B. (1983). The Fractal Geometry of Nature, W.H. Freeman, New York.
- Chappard D., Degasne I., Hure G., Legrand E., Audran M., Basle M. F. Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. Biomaterials, 2003, no. 8, p. 1399 – 1407.
- Бавыкин О.Б., Бавыкина О.В. Фрактальный анализ поверхностного слоя материала // LAP LAMBERT Academic Publishing [Электронный ресурс]. – Режим доступа:h ttps://www.livelib.ru/book/1001640019-fraktalnyj-analizpoverhnostnogo-sloya-materiala-olga-vyacheslavova, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. (дата обращения :15.02.2020).
- 5. Данилов Ю.А. Прекрасный мир науки // Фрактальность. М: Прогресс-Традиция, 2014. – 181 – 182 с.
- Деменок С.Л. Фрактал: между мифом и ремеслом // Фрактальная парадигма.
 Спб: издательство Ринвол, 2011. 23 с.
- Иванова В.С. Количественная фрактография. Усталостное разрушение / В.С. Иванова, А.А. Шанявский. – Челябинск: Металлургия, 1988. С. 171.
- Веселов С.В., Стукачев Н.С., Кузьмин Р.И. // Структура и механические свойства керамических материалов системы Al₂O₃–ZrO₂. Научный вестник НГТУ. – 2016. – Т.65. – №4, С. 207 – 217.
- Четверикова А.Г. Фрактальная размерность поверхности разрушения кремнеземистой керамики после термоудара. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 9. –158 с.
- Бельков Д.В. Методы определения фрактальной размерности рельефа обработанной поверхности // Прогрессивные технологии и системы машиностроения, 2009, вып. 37. – с.14-19. – Режим доступа: http://

archive.nbuv.gov.ua/portal/natural/Ptsm/2009_37/014-019.pdf

- 11. Russ J.C. Fractal surfaces. NY: Plenum Press, 1994
- 12. Поляков В.В., Кучерявский С.В. Фрактальный анализ границ раздела в пористых псевдосплавах // Известия АлтГУ. 2000. №1. С. 88.
- Фомичева Н.Б., Маркова Е.В., Канунникова И.Ю. Анализ поверхностей разрушения покрытий методом фрактальной параметризации // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2017. – №8-1 – С. 298.
- D. Risovic', S. Mahovic' Poljacek b, M. Gojo On correlation between fractal dimension and profilometric parameters in characterization of surface topographies Applied Surface Science. –2009. – p. 4283–4288.
- Криволапова Л.И., Кравцова О.А., Соколов С.В. Фрактальная размерность оценочная мера качества поверхности металлопроката // Доклады ТУСУРа. – 2015. – № 1 (35). – С. 142–147.
- 16. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Горшкова О.В., Стоянов О.В. // Методы определения фрактальной размерности полимерных дисперсных систем. Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №18. С.18–24.
- Хватов Б.Н. Выполнение измерений параметров шероховатости поверхности по гост 2789–73 при помощи приборов профильного метода. Тамбов: ТГТУ. – 2006. – 53 с.
- Маркова Т.В., Крыжановская И.М. Шероховатость поверхности: Метод. указания. СПб.:Изд-во Политехн. ун-та. – 2006. – 32 с.
- Макеев А.В., Айрапетян В.С. Анализ современных методов исследования шероховатости поверхности деталей // Вестник СГУГиТ (Сибирского государственного университета геосистем и технологий). – 2014. – №4 (28) – 80 – 86 с.
- 20. Chappard D., Degasne I., Hure G., Legrand E., Audran M., Basle M. F. Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. Biomaterials. – 2003. – № 8. – p. 1399-1407.
- 21. Hure G, Donath K, Lesourd M, Chappard D, Basle MF. Does titanium surface

treatment influence the bone-implant interface? SEM and Histomorphometry in a 6-month sheep study. Int J Oral Maxillofac Impl. – 1996. – p. 97–102.

- 22. Komuro T., Shimizu D., Hashimoto Y., Takeuchi K, Nango N. Application of a new morphometry system based on SEM stereo-pairs to the study of intestinal mucosa of rodents. J Electron Microsc. – 1994. – p. 72–76.
- 23. Фандеев В.П., Самохина К.С. // Методы исследования пористых структур. Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». 2015. Т. 7. №4. С. 1-21.
- 24. ГОСТ 15139-69 Методы определения плотности (объемной массы)
- 25. Салахова А.М. Современные керамические материалы; Министерство образования и науки РФ, Казанский федеральный университет. Казань:КФУ. 2016. 407 с.
- 26. Ramandi H.L., Mostaghimi P., Armstrong R.T., Saadatfar M., Pinczewski W. V. Porosity and permeability characterization of coal: a micro-computed tomography study. International Journal of Coal Geology. – 2016. – № 154. – p. 57 – 68.
- 27. Дмитриев К.С. Пористая керамика: современное состояние и перспективы.
 Международный журнал Экспериментального образования. 2016. №7 С. 152 154.
- Калинина М.В. Двойственная роль SiO₂ как порообразователя и спекающей добавки в получении пористой керамики в системе ZrO₂ In₂O₃ / M.B. Калинина, Л.В. Морозова, Т.Л. Егорова, М.Ю. Арсентьева, И.А. Дроздова, О.А. Шилова// Физика и химия стекла. 2015. №4. С. 578–586.
- 29. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. Москва: Металлургия. 1971. С. 49.
- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А. М. Физические величины. Справочник. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 1232 с.
- Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T. Ceramic steel // Nature. 1975. Vol. 258. p. 703 704.
- 32. Балкевич В. Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов. 2-е изд.,

перераб. и доп. – М.: Стройиздат. – 1984. – 256 с.

- 33. Mamivand M., Zaeem M.A., Kadiri. H.E. Phase field modeling of stress-induced tetragonal-to-monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening // Acta Mater. 2014. – Vol. 64. – p. 208–219.
- 34. Bansal G.K., Heuter A.H. On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂) ll: Cristallographic aspects / Acta met. 1974. vol. 22. № 4 p. 409–417.
- 35. Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Алапин Б.Г. Полиморфное превращение ZrO₂ / Тр. Укр. НИИ огнеупоров. – № 9. – 1968. – 5–28 с.
- 36. Chaim R. Microstructure and bending strength in ternary (Mg,Ca) Patially-Stabilized-Zirconia// J.Armer.Ceram.Soc. – 1992. – №3. – p.694–699.
- Манаков А. В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии --Вестник ТГАСУ. - 2012. – № 2. – 132 с.
- 38. Буякова С.П., Хлусов И.А., Кульков С.Н. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физическая мезомеханика 7 Спец. выпуск Ч.2. – 2004. – С. 127–130.
- 39. Palu G. et al. Quinolone binding to DNA is mediated by magnesium ions //Proceedings of the National Academy of Sciences. 1992. T. 89. №. 20. p. 9671-9675.
- 40. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. Красноярск: ИПК СФУ.
 2008. С. 317.
- ASTM D3967-95a(2001), Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.
- 42. H.J. Pahk, K. Stout, L. Blunt, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 16 (2000) 564.
- 43.M. Wieland. Experimental determination and quantitative evaluation of the surface composition and topography of medical implant surfaces and their influence on osteoblastic cell-surface interactions, Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich. – 1999.

- 44.S.A. Whitehead, A.C. Shearer, D.C.Watts, N.H.F.Wilson, Dent. Mater. 1999. p. 79.
- 45. Ивонин И.В., Новиков В.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе, Физика и техника полупроводников. 2009. Т 43. № 1. 40 с.
- 46. Кульков С.Н., Миронов Ю.П. Фрактальная размерность поверхности при деформационном мартенситном превращении в никелиде титана // Журнал технической физики. – 2004. – Т 74. – С. 129.
- 47. Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. М.: Наука. 1992. 160 с.
- 48. Roldughin V.I., Vysotskii V.V. // Progress in organic coatings. 2000. № 39. –
 p. 81–100.
- 49.Никитин Д.С., Жуков В.А., Перков В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Получение и структура пористой керамики из нанокристаллического диоксида циркония // Неорганические материалы. 2004. Т 40. № 7. С. 869–872.
- 50.Кульков С.Н. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе ZrO₂ // Физическая мезомеханика. 2007. С. 81–94.
- 51. Ткачев Д.А., Буяков А.С. Прочность при изгибе пористого композита ZrO₂– MgO для остеозамещения // Физика твердого тела. Томск «Издательство НТЛ». – 2018. – С. 141–143.
- 52. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.П., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, свойства // М.: Наука. 1987. –189 с.
- 53. Троицкий В.Н., Куркин Е.Н., Торбов В.И. и др. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония // Неорганические материалы. –1994.
 –Т. 30, № 11. –С. 1436-1442.
- 54. С.П. Буякова, Хан Вэй, Ли Дунмы, Чжэнь Хайюн, Т.Ю. Саблина, А.Г. Мельников, С.Н. Кульков. Механическое поведение пористого диоксида

циркония при активной деформации сжатием. Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 17. – С. 44–48

- 55. E.Kalatur, S. Buyakova, T. Sablina, and S. Kulkov. Porosity and mechanical properties of zirconium ceramics. Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2014. – V 66. – № 2. – p 31–34.
- 56. П.И. Ропот, Р.Ю. Васильев, А.А. Рыжевич. Оптический контроль качества керамических ZrO₂ покрытий // Минск: Изд. центр БГУ. – 2007. – С 401–403
- 57. Технология размерной обработки алюмооксидной керамики. [Электронный ресурс]. Режим доступа :
 <u>http://www.ltc.ru/newsltc/1/alkynoxide.shtml</u>, свободный. Загл. с экрана. —
 Яз. рус. (дата обращения :10.04.2020).
- 58. Морозов М.В., Гильмутдинов А.Х., Салахов М.Х., Влияние шероховатости поверхности на электрохимическую активность никелевых электродов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. 2013. № 1. С. 119–126
- 59. Mohammad Maleki, Jalal Amini,Claudia Notarnicola. Fractal Algorithm for Surface Roughness Parameters retrievalmusing Multi -Band/polarization AIRSAR Data. Journal of Applied Remote Sensing – 2019. – C. 1 – 27.
- 60. Hotar, Vlastimil, and Petr Salac. Surface evaluation by estimation of fractal dimension and statistical tools // TheScientificWorldJournal. –2014.
- 61. Ахметханов Р.С. Влияние структурных характеристик конструкционных материалов на их механические характеристики // Живучесть и конструкционное материаловедение. М.: Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2018. 41-43 с.
- 62. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я. и др. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе ZrO₂–In₂O₃ // Перспективные материалы. – 2009. – № 1. – С. 91–94.
- 63. Агатопоулус С.В., Биоматериалы: обзор рынка // Химия и жизнь ХХІ век.
 2002. № 2. С. 8–10
- 64. Burdick JA, Mauck RL, eds. Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A

Review of the Past and Future Trends. Springer-Verlag, N. Y., 2011

- 65. 3 способа расчета емкости рынка [Электронный ресурс]. Режим доступа: <u>http://powerbranding.ru/rynok/metod-rascheta-emkosti</u>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. (дата обращения 20.03.2020).
- 66. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
- 67. ТК РФ 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 16.12.2019)
- 68. ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования».
- 69. СП 2.2.2.1327-03 «Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту».
- 70. СанПиН 2.4.2.2821-10 «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям и организации обучения в общеобразовательных учреждениях.»
- 71. ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
- 72. Международные карты химической безопасности (ICSC):1489. Октябрь 2004.
- 73. ГОСТ 12.2.003-91 «Оборудование производственное. Общие требования безопасности».
- 74. ГОСТ 12.1.030-81 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление».
- 75. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
- 76. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».
- 77. ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

- 78. СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95».
- 79. ГОСТ 25593-83. «Пасты алмазные. Технические условия».
- 80. НПБ 166-97 «Пожарная техника. Огнетушители. Требования к эксплуатации».

Приложение А

Разделы 1, 2 <u>Аналитический обзор научной и технической документации. Материалы</u> <u>и методы</u>

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Зенкина Ю.А.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Панамарёва А.Н.	к.филол.н.		

LITERATURE REVIEW 1.1 Fractals. Fractal dimensions

A fractal is a set that has the property of self-similarity. A fractal is defined as an object that repeating itself exactly or partially. Fractal geometry was developed and described by B. Mandelbrot in 1982 in his work «The Fractal Geometry of Nature» [1]. Fractal geometry was based on the task of measuring the Britain's coastline length. Complication of its solution was to change the value of the line length depending on the scale. As the scale increased, more and more details could be seen on the surface, such as bays, bends, etc., and the length increases unlimitedly. It was determined that coastline length is self-similar, since the outlines of newly emerging details are similar to the whole object.

The objects described by classical Euclidean geometry (EG) methods are based on approximation of the structure by any geometric figures with equal topological dimensions (segments, spheres, planes, etc.), which with approximation represent increasingly simple shapes: three-dimensional object (topological dimension d = 3) \rightarrow plane (d = 2) \rightarrow line (d = 1) \rightarrow point (d = 0).

Geometric structure of nature objects is irregular and fragmented, therefore describing its properties by classical EG is not conventional. In this case, during studying such complex system as a surface topography, the use of fractal geometry (FG) is justified. FG is based on the principle of infinite embedding of self-similar structures into each other and uses fractional dimension to characterize both the geometric image of the surface and the processes of its transformation [2].

Fractals are the sets, which have such properties as:

1) self-similarity (part of the fractal looks like the whole object);

2) property of scaling, i.e. similarity does not depend on the scope of the review. This means that when the viewing scale of the object changes, similar (or approximately similar) configurations are found that are visible in the structure as a whole. [3].

3) non-integer / fractional dimension, its value exceeds the topological;

4) fractals can be constructed by recursive procedures (that is, a function of a numerical argument, in its formulation contains itself, for example, a factorial of a non-negative integer) [1].

According to the classification, physician and mathematical fractals can be distinguished. They differ in the degree of limited self-similarity.

Dimensions were usually considered in those values that were integers:

1) Dimension of Euclidean space (E = 1,2,3);

2) Topological dimension (d = -1,0,1,2,3) at the same time d \leq E.

The fractal dimension (D) is fractional and allows quantitative description of the geometric complexity of the studied object, shows how evenly and densely the elements of the system fill the Euclidean space (D \leq E).

Researchers often use the measurement of fractal dimension of Hausdorff (D_h). He defined dimension on the basis of coating method, fig.1.1. In contrast to d, the dimension D_h takes fractional values and increases with increasing curvature [5].

The length of the curve line (L), which refers to fractal sets, increases with a decrease in the viewing scale:

$$L(\varepsilon)_{\varepsilon \to 0} = (N(\varepsilon) \cdot \varepsilon) \to \infty \tag{1}$$

where N – the minimum number of elements needed to fill the original space (covering the curve in space), ε – the size of the covering element.



Fig. 1.1. Example of coating dimension $\varepsilon \rightarrow 0$

With decreasing of ε the amount of N(ε)-elements will increasing as N(ε) ~ $1/\varepsilon^{1,2,3}$ (depending on object: line-1; plane-2; 3D object - 3).

It follows that:

$$N(\varepsilon) \approx \frac{1}{\varepsilon^d},$$
 (2)

where d – dimension.

When fractals are analyzed, the number of elements covering the object $N = N(\epsilon)$ increases faster than the value ϵ decreases. To assess the growth rate, the concept of the Hausdorff measure (M_d) is introduced, it is determined by the following equation:

$$M_{d} = \lim_{\varepsilon \to 0} (N(\varepsilon) * \varepsilon^{d}), \qquad (3)$$

Fractal objects are characterized by the presence of a critical value of d, at a high value of which $Md \rightarrow 0$ and if $d \rightarrow 0$, then $M_d \rightarrow \infty$. The following conditions are fulfilled, which determine the critical fractal dimension, called the Hausdorff-Bezikovich fractal dimension (D_h):

if d<D_h, then ε→0 and M_d→∞;
 if d=D_h, then ε→0 and M_d→const;
 d>D_h, then ε→0 and M_d→0.

From the law of similarity (2), calculating the logarithms of the right and left sides, we get:

$$\ln N(\varepsilon) = -D\ln(\varepsilon) + a, \qquad (4)$$

D_h defined as [6]:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left(\frac{\log N(\varepsilon)}{\log \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \right)$$
(5)

Correlation between the line length and scale in logarithmic coordinates is presented in Figure 1.2.



Fig. 1.2. Calculation of fractal dimension for the line in Figure 1

Thus, objects with D_h greater than d are called fractals. Since the different methods for determining the dimensions of similarity, Minkowski (D_{MINK}) and Hausdorff-Bezikovich are close, it is customary to distinguish only the fractal dimension D.

1.2 Fractal analysis of the surface of materials

Typically, the fracture surface of materials is studied by fractography [7], [8]. There is a problem in the quantitative description of the fracture surface structure of brittle porous ceramics, since it has a fragmented and complex irregular structure. Evaluation of the topographic characteristics of the surface, which reflect the processes of relief formation allows predicting the results of the material interaction with the environment during operation. Mechanical properties such as the characteristics of strength and viscosity, etc. depend on changes in the surface morphology [9].

The description of the surface structure includes traditional parameters that characterize individual structural elements: pore size, size dispersion, grain size, etc. The use of fractal theory in such studies makes it possible to quantitatively characterize the surface structure with a single parameter – the fractal dimension D, which complements the traditional methods of description [10, 11].

Chetverikova A.G. [9] in her research work analyzed the change in the fractal dimension of the fracture surface of siliceous ceramics depending on the temperature of the heat resistance test. The fracture surface was studied using an optical microscope; the analysis of the obtained images was carried out in the modular "Gwyddion SPM" data analysis program. As a result, it was determined that the fracture surface profile is indeed a fractal object with a fractional dimension D. The dependence of the fractal dimension and fracture texture on the magnitude of the thermal shock is revealed: temperature ranges are identified where significant changes in D occur due to changes in the pore structure and the formation of microcracks.

Polyakov V.V. and **Kucheryavsky S.V.** [12] estimate the fractal dimension for the pore space interfaces. In all cases D> 1, it implies that the surface of the porous material is fractal in nature. An increase of D was observed with an increase in the fraction of pore space. This fact indicates a more complicated structure due to an increase in the number of pores and their sizes, a change in their morphology, and the development of an infinite pore cluster.

Fomicheva N.B. [13] applied fractal analysis to characterization the fracture surface topography after a tensile test. To calculate the fractal dimension, two methods were used: the vertical section method and the mesh overlay method on the digital profile [7], [9], [20]. The methods correlate with each other. It was revealed that with increasing fractal dimension, the hardness values of the deposited Fe-B and Fe-Si coatings increase.

In the research study, **D. Risovic' et al** [14] determined the dependence of fractal dimension on the parameters characterizing the surface obtained using contact and non-contact profilometry. As a result of the study of the correlation between the fractal dimension obtained from raster images (in the gray scale and binary images) and various roughness parameters (Ra, Rz, Rmax, etc.), it was found that there is a strong correlation between some roughness parameters and fractal dimension. In particular, the highest correlation coefficient was found for the parameters D–Ra (~

0.7) and D–Rz (~ 0.6) using laser profilometry (> 0.7), while the roughness obtained by the contact method profilometry, this coefficient has always been lower. These correlations make it possible to better understand the physics of fractal characteristics and interpret the dynamics of changes in surface roughness through processing.

L. I. Krivolapova in her work [15] considered the method of vertical sections as a way to assess the quality of the surface of metal. To obtain images the GX-71 SEM and the SIAMS PHOTOLAB image analysis system were used. The purpose of the work was to justify the feasibility of using fractal analysis to conduct nondestructive testing of ingots and to develop an algorithm for implementing the "vertical sections" method as applied to SEM images. Distinctive features of this method were:

- the practical feasibility of the algorithm as part of the software for an automated system for the operational control of surface quality;

– the simultaneous formation of horizontal images of the surface and "vertical" surface images in order to obtain a clearer image of profiles, revealed surface defects and features of internal defects.

The authors presented a method for specifying types of surface defects according to the D value and the reference defect scale, including types of surface defects, the maximum allowable geometric dimensions of the eliminated defects and fractal dimension values corresponding to the types of contour defects. If the fractal dimension of a detected defect exceeds the fractal dimension of removable defects, searches can make a conclusion about the type of defect and the possibility of its elimination, depending on the material.

A.E. Chalykh et al. [16] studied polymer disperse systems using the vertical section method to determine the fractal dimension. In this case, the fractal dimension was used as a parameter quantitatively characterizing the mutual arrangement of particles in the volume, which cannot be described by traditional geometric parameters (for example, the number of particles per unit volume; average diameter; distribution diameter function).

108

The obtained correlations of the carbon black content in the polymer system with D are divided into two groups with a low (1 group $\leq 10\%$) and high (2 group $\geq 15\%$) filler content. The first group is characterized by D values from 1.3 to 1.5. These values correspond to the "cluster-cluster" mechanism for the formation of fractal structures (two clusters are combined in the process of structure formation). The values D> 1.5 correspond to a mixed and diffusion-controlled "cluster-partial" mechanism for the formation of a fractal object (in the process of structure formation, a particle "sticks" to the cluster). Thus, the use of fractal analysis allows obtaining quantitative information about the structure and the relationship between the structural elements. Assumptions about the mechanism of formation of complex self-similar structures can be made.

1.3 Roughness

Product surfaces are not completely smooth. The relief has irregularities of various shapes and heights associated with processing technology, material properties, tool quality, etc.

Based on the definitions given in GOST 25142-82 and GOST 2789-73, roughness is a combination of irregularities with relatively small steps that make up the surface topography. The established requirements from the standards are applied to the surfaces of objects made of any materials (except for fleecy surfaces) and by any traditional methods.

The surface roughness determines using the profile data, as the ratio of the profile length, which is determined as a curved line, to the base (middle) line of the profile [17].

For a quantitative assessment of surface roughness there are more than 20 parameters that are described in the standards GOST 2789-73 and GOST 27964-88. The surface roughness should be determined by the following main parameters: *Ra*, *Rz*, *Rmax*, *tp*.

According to [18] the parameters Ra and Rz are most often used.

 R_z is the sum of the average values of the five largest projections heights of the profile and the depths of the five largest depressions of the profile within the base length.

Ra is the arithmetic mean of the absolute values of the deviations of the profile within the base length (6).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^1 |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |y_i|,$$
 (6)

where l - basic line;

n - the number of selected profile points on the base length;

y - deviation of the profile from the midline.

Other parameters have a rare practical use and are used for special operational requirements for surface topography. The value of the height of the roughness of the

profile Rz is mainly used in the absence of the possibility of determining Ra.



Fig. 1.3. The Surface profile [ΓOCT 2789-73]:
Rz, Rmax - parameters characterizing the height of the profile irregularities (altitude);
Sm is a parameter characterizing irregularities in the direction of the profile length (stepwise); tp is a parameter characterizing the shape of the profile irregularities; p is the profile section level; Smi - step of roughness - a segment of the midline, concluded between the intersection points of adjacent protrusions and troughs of the profile with the middle line; n is the number of steps within the base length; pii - the height of the i-th largest protrusion; yvi - the depth of the i-th largest profile depression; bi - segments inside the protrusions

Roughness assessment can be carried out using contact and non-contact methods: "probe" and laser profilometers, profilographs, optical microscopes, scanning electron microscopes (SEM), etc., a comparison of which is presented in table 1.

Method	Range of measured heights of microroughnesses (microns)	Possibility of digital processing of measurement results	The complexity of processing measurement results	Operating mode: contact "+", contactless "-"
Profiler	0,8-63	+	Low	+
Comparative contactless method	Ra>1,25 Rz>10	-	Low	-
Light section method	0.8-62.5	-	Low	-
Ellipsometry	0.0003-0.0579	+	High	-
SEM	0.0004	+	High	-
Atomic force microscopy	≥0.001	+	High	+ -
Interferometry	≥ 0.019	+	Low	-

Table 1 - Comparison of the technical parameters of the main methods for controlling the surface roughness of parts [19]

The method of characterizing the relief using raster images was used in **Chappard D. et al.** [20], the method is based on the calculation of the dimensionless parameter, the roughness index (RI), and was also used to characterize the surface of the pin of dental implants and described in detail in studies [21], [22].

It was found that RI correlated with the Kolmogorov dimension (r = 0.78) and with the Minkowski fractal dimension (D_{MINK}) at r = 0.67, which in turn coincide in most cases with the Hausdorff-Besikovich dimension. The dependence of RI and Ra obtained using the contact profilometry method at magnification in the images by 500 times is found. Raster images with a magnification of x5000 can display details that cannot be measured by a profilometer, therefore, with such increases, the values of RI and Ra do not have a visible correlation. The resolution of the SEM is presented in Table 2. The greatest dependence is often observed between Ra and other values at x500, when the resolution of the SEM and the profilometer are the same.

Table 2 – The resolution of the SEM

Magnification	nm/pxls	
150	1805,05	
300	913,24	
600	450,45	
1000	265,96	
2000	133,33	
3000	89,29	
7000	38,46	

Images of the surface are self-affine, it may explain the observed dependence of RI and Ra with fractal parameters for all the magnifications.

1.4 Porous materials

Porosity is the pores volume fraction and pore channels in the whole volume of a porous body. The main parameters of the porous structure are the pore space volume and pore size distribution. Depending on the size of the pores, they are classified into submicropores (much smaller than structural particles), micropores (comparable with structural elements), macropores (more than a few micrometers) [23].

Usually the volume of pores in specimens is determined using the hydrostatic weighing method (two-stage weighing: first in air, then in a liquid and calculating the difference between the masses referred to the known intrinsic density) [24]. In industrial materials, pores are internal defects that significantly reduce the strength characteristics. Pores can form spontaneously because of the interaction of a liquid material and gaseous space (the formation of gas bubbles and their fixation during its crystallization) or by the artificial formation of a pore space.

In most cases, porous materials have a complex and irregular pore structure: pores have different shapes, size, orientation, and surface curvature. The structure of the pore phase of materials determines such characteristics of materials as: frost resistance, water absorption, etc.

Usually porous structures form ceramic materials by introducing burnout additives that disintegrate the matrix particles and increase the porosity, which is already established during molding. Any solid combustible materials can be used as

112

additives: sawdust, sludge, UHMWPE, etc., in the mixture it leads to a significant decrease in the mechanical strength of the product [25], [26].

According to [27], the method of burnout additives is the most cost-effective, easy to implement and allows to adjust the pore size and the volume of pore space. However, the disadvantage of this method is the difficulty in homogenization of the additive by volume; therefore, insufficient mixing of the components can form areas with accumulation of pores and denser places. With this method a material with a porosity of up to 60–65% and a strength of not more than 30 MPa can be obtained [28].

One of the properties that necessitates the use of porous ceramics is refractoriness [29] and low thermal conductivity [30]; due to this, porous ceramics are used as a material for facing combustion chambers that can be cooled by passing gases or liquids. In addition, porous ceramics can be used in areas where the pore size (permeability caused by them) is of great importance: as a material for filter elements, catalyst supports, bioimplants, implying operation in chemically aggressive environments.

1.5 Zirconia Composites

Ceramic composites based on zirconium dioxide that one of the most widely used in the manufacture of ceramic materials. In nature zirconium dioxide (ZrO₂) occurs as a baddeleyite mineral. Zirconia is refractory (melting point ~ 2700 °C, t boiling point ~ 4300 °C). ZrO₂ is a durable oxide with several phase modifications: monoclinic (m), remains up to 1000 - 1200 °C; tetragonal (t), formed when heated to 1200 °C and stable to a temperature of 2320 °C and cubic (c), formed at 2300 °C and structurally stable at a temperature above 2370 °C [31–33]. The transition of the monoclinic phase to the tetragonal phase leads to a decrease in volume (~ 7%), and the reverse transition upon cooling is accompanied by an increase in the content of the monoclinic phase in ZrO₂ usually leads to a decrease in strength. [36]

To prevent the transformation of high-temperature modifications into lowtemperature ones by stabilizing ZrO_2 with introducing stabilizing oxides (MgO, CaO, Y_2O_3 , etc.) due to the formation of oxygen vacancies. The volume fraction of hightemperature phases in ZrO_2 powders obtained by decomposition of a mixture of zirconium salts and a metal forming a solid solution with it reaches 80-100%.

The ZrO_2 -MgO state diagram shown in Fig. 1.4 is of a eutectoid type with a narrow (up to 1 mol% MgO) space of ZrO_2 -based solid solutions with a monoclinic structure at room temperature and a wide area of solid state of a ZrO_2 structure as fluorite type.



Fig. 1.4. State diagram ZrO₂-MgO

 ZrO_2 is bioinert and also does not react to molten metals, silicates, glass, feldspars and silica up to 2000 °C. Solutions of alkalis, carbonates and acids (with the exception of concentrated H₂SO₄ and HF) do not affect ZrO_2 [37].

Unlike other ceramic materials, such as Al_2O_3 , MgO, CaO, ZrO₂ it has greater strength (500-2500 MPa depending on the volume of the pore space), resistance to wear, fracture toughness and lower rigidity compared to corundum ceramics, which is an advantage in the matter compatibility of the endoprosthesis with bone tissue [38].

Magnesium oxide as an impurity additive is interesting because of its higher fracture toughness. It allows the rearrangement of the tetragonal ZrO_2 crystal lattice

into a cubic one. Magnesium ions participate in DNA synthesis [39] and on the surface of an osteoimplant can accelerate bone tissue regeneration.

1.6 Solid–phase sintering

Transformation from a combination of individual powder particles to a compact polycrystalline material during sintering passes through three stages (initial, intermediate and final), Figure 1.5.



Fig. 1.5. Stages of solid-phase sintering

During heating free water, molecules and components that are more volatile are removed. The binder molecules in the body first go into a plastic state, melt and are removed in the form of gaseous compounds. In the temperature range 600–900 °C, molecules of chemically bound water are removed and begins the process of sintering of particles. As a result, drying and binder removal processes are completed.

At the initial stage of sintering, particles become denser, the contact area between it increases, and grain size increases rapidly due to inter-boundary diffusion (transfer of a small particle to a larger particle). At this stage, the particles remain isolated, i.e. the boundaries between them are preserved.

During the intermediate stage, the material became a combination of two phases – particles and void (pores). The stage is characterized by the beginning of the process of isolated pores formation and a further decrease in diameter, significant shrinkage. Boundaries between individual particles disappear or are located in places where there was no initial position.

During the final stage, the volume of shrinkage process decreases, isolated pores are formed, which are located arbitrarily with respect to the network of grain boundaries [40].

Conclusion

The conducted studies allow us to use fractal analysis as additional method for describing the formed surface structure and fractal dimension as a quantity that describes the relief transformation. The fractal approach provides important information about surface topography and can provide insight into the processes responsible for topographic changes.

The study of the surface structure using SEM allows analyzing the geometry of the investigated surface on the basis of data about relative elevations. The analysis of SEM-images provides information on the relative roughness, called the roughness index (RI).

The fractal dimension is a value independent of the magnification scale. The relief and its images, having a fractional D, are self-similar or self-affine (they have self-similarity at limited levels). Thus, the surfaces of materials are similar to fractals, respectively, can be quantitatively described using a single parameter – D.

MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Porous ceramic materials obtained by cold uniaxial pressing of mechanical mixtures of finely dispersed MgO and ZrO₂ powders stabilized with 3 mol. % MgO under the pressure of about 150 MPa. 50 vol. % of high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for pore formation. The average particle size of MgO was 10 μ m, ZrO₂ 2 μ m, and UHMWPE - 50 μ m. Samples contained 0; 25; 50; 75; 100 wt. % MgO and 50 vol. % UHMWPE particles. To remove UHMWPE particles during sintering, the samples were exposed for one hour at 300 °C, and then sintered at a temperature of 1600 °C from 10 to 600 minutes, the pressing sintering mode is shown in Figure 2.1. After sintering, the samples had the pore space volume of 30 to 54%.



Fig 2.1. Sintering Mode

2.2 Methods

The density of sintered ceramic samples was determined by hydrostatic weighing according to the equation:

$$\rho = \frac{m1*\rho1}{m1-m2},$$

where ρ – the density of the sample; ρ_1 – the density of the fluid; m_1 – the mass of the sample in air; m_2 – the mass of the sample in the fluid.

The mechanical tests of the samples were carried out on a universal testing machine "Devotrans" with a compression speed of 0.1 mm/s. To analyze the mechanical properties of materials the axial compression method was chosen. According to the test methodology for determining the axial compression strength of cylindrical samples [41], the tensile strength was calculated using the equation:

$$\sigma = P/S$$
,

where P – the breaking load, S – the cross-sectional area.

Scanning electron microscopy

The surface structure was studied using a Tescan Vega 3 SEM with a conductive carbon layer. Images were obtained of the surface after sintering and the surface of the destruction of the samples with a magnification of x150; 300; 600; 1000; 2000. Based on the obtained images, the grain size distribution was calculated using the random secant method, and the relative roughness RI and fractal dimension D.

Laser profilometry

To study the surface a Uniscan OSP100A 3D Laser Profilometer was used. Laser profilometer is used for non-contact measurement of surface profile, shape and texture. Using a laser displacement sensor (x-y-z), the device detects surface irregularities in the range from 10 mm to submicrons, over an area of up to 100 mm x 75 mm. The recommended distance is 30 mm. The laser spot size 25 depends on this distance; $35mm = \emptyset250$ microns; $30 \text{ mm} = \emptyset30 \text{ µm}$.

The resolution of the device under the condition of a minimum scanning speed (0.1 mm/s) and proper focusing will be equal to the wavelength of the red laser, i.e. \sim 670 nm.

To quantify the results of measurements using a laser profilometer, the roughness parameter Ra is used [42-44].

Vertical section method

To obtain the fractal dimension as applied to raster images, we used a technique that implements the "vertical section method" [45–48].

The essence of the technique is to measure the ratio of the profile line length to the length of its projection. The method includes:

1) processing each image into a raster of 1024×1024 pixels, Figure 2.2, and assigning each point a numerical value depending on the brightness value (reflection of the intensity of the signal of secondary electrons from the studied surface);



Fig. 2.2. MgO surface image and averaged apparent length

2) calculation of L/L0, where L is the length of the surface profile line, L0 is the length of the projection of this line onto the plane. Ln (L/L0) was taken as the roughness index (RI);

3) plotting the L/L0 dependence on the change in the scale of measuring the profile length (ϵ), i.e. in double logarithmic coordinates, which have the form of an inverse s-shaped curve presented on Figure 2.3;



Figure 2.3. Fractal plot of L/L0 versus magnification

4) calculation of the fractal dimension D, which is defined as the slope of the approximating straight line of the linear portion of the relation D \cdot ln (L/L0) ~ ln (ϵ). D = 1 + | tg (α) | is an integral characteristic of the surface [2, 46].